B 20
—
188
BIBLIOTECA NAZIONALE
CENTRALE - FIRENZE
1.000 - 4 942

Uso Pubblico 109

Digitized by Google

ENCICLOPEDIA
DI CHIMICA

SCIENTIFICA E INDUSTRIALE

OSSIA

DIZIONARIO GENERALE DI CHIMICA

COLLE APPLICAZIONI

ALLA AGRICOLTURA E INDUSTRIE AGRONOMICHE, ALLA FARMACIA E MATERIA MEDICA, ALLA FISIOLOGIA ANIMALE E VEGETALE, ALLA PATOLOGIA, ANATOMIA E TOSSICOLOGIA, ALL'IGIENE PUBBLICA E PRIVATA, ALLA MERCIOLOGIA O SCIENZA DELLE MATERIE PRIME, ALLA MINERALOGIA E METALLURGIA, ALLE ARTI, ALL'ECONOMIA DOMESTICA, ECC.

OPERA ORIGINALE

Diretta dal cav. FRANCESCO SELMI
Professore nella R. Università di Bologna

E COMPILATA DA UNA ELETTA DI CHIMICI ITALIANI

arricchita di molte incisioni intercalate nel testo

VOLUME QUINTO

TORINO
UNIONE TIPOGRAFICO-EDITRICE
Via Carlo Alberto, N° 33, casa Pomba.

NAPOLI
Strada Nuova Monteoliveto, N° 6, p. 1°

ROMA
Via degli Uffizi del Vicario, N° 19.

1872

Digitized by Google

Digitized by Google

ENCICLOPEDIA

DI

CHIMICA SCIENTIFICA E INDUSTRIALE

VOLUME QUINTO

Digitized by Google

Digitized by Google

ENCICLOPEDIA
DI CHIMICA

SCIENTIFICA E INDUSTRIALE

OSSIA

DIZIONARIO GENERALE DI CHIMICA

COLLE APPLICAZIONI

ALLA AGRICOLTURA E INDUSTRIE AGRONOMICHE, ALLA FARMACIA E MATERIA MEDICA, ALLA FISIOLOGIA ANIMALE E VEGETALE, ALLA PATOLOGIA, ANATOMIA E TOSSICOLOGIA, ALL'IGIENE PUBBLICA E PRIVATA, ALLA MERCIOLOGIA O SCIENZA DELLE MATERIE PRIME, ALLA MINERALOGIA, METALLURGIA, ECC.

OPERA ORIGINALE

DIRETTA
DA
FRANCESCO SELMI
Professore nella R. Università di Bologna
E COMPILATA
DA UNA ELETTA DI CHIMICI ITALIANI

VOLUME QUINTO

DALLA SOCIETÀ L'UNIONE TIPOGRAFICO-EDITRICE TORINESE

TORINO
VIA CARLO ALBERTO, N° 33, CASA POMBA

NAPOLI
STRADA NUOVA MONTEOLIVETO, N° 6, PIANO 1°

MDCCCLXXI

Digitized by Google

Diritti di riproduzione e di traduzione riservati alla Società Editrice, essendo gli articoli originali ed espressamente dettati.

B°20 – 188

Digitized by Google

ENCICLOPEDIA

DI

CHIMICA SCIENTIFICA E INDUSTRIALE

CON

CONCIMI (*chim. agron.*). — Suolsi con questo nome accennare dagli agricoltori alle materie le quali, somministrate e sparse sul terreno coltivabile, lo rendono suscettibile di produrre, mantenendolo in uno stato equilibrato di fertilità. Parecchi fra gli scrittori di agronomia fanno una distinzione delle sostanze apportatrici di fecondità al terreno, e chiamano col nome di *ingrassi* quelle le quali aumentano, nello strato dove le radici delle piante si protendono a cercarvi il cibo, i materiali nutrienti, e particolarmente gli elementi chimici, non cangiando per nulla le proprietà meccaniche del medesimo terreno; dicono *ammendamenti* i composti capaci di correggere o la troppa tenacità, o la scorrevolezza dei campi, e finalmente serbano il nome di *concimi* a quelli che operano chimicamente e meccanicamente ad un tempo. Molti ancora distinguono gli ingrassi dai concimi, per la ragione che i primi agiscono soltanto in ristretto volgere di tempo, mentre i secondi prolungano la loro azione per molti anni di seguito.

Alla distinzione di ingrassi, ammendamenti e concimi noi ci atteniamo nel presente articolo, per cui sotto l'aspetto che presenta il significato della parola, presa nello stretto senso che abbiamo detto, tratteremo la questione agronomica.

Stendendo l'articolo sugli avvicendamenti abbiamo già parlato della quantità di concime che può ottenersi da un dato capo di bestiame, ma questo non toglie che non debbasi ancora dall'agronomo tentare di fondare la propria pratica sopra principii scientifici e indiscutibili, e che non rimangano ancora molte e molte delle questioni le quali finora non furono ancora pienamente risolute dalla scienza. I principali problemi che, dopo quello della produzione, si riferiscono ai concimi, sono quello della conservazione dei medesimi e l'altro della loro amministrazione ai campi.

I concimi propriamente detti risultano da una mescolanza di escrementi solidi e liquidi degli animali che si nutrono in un podere, e di paglie ed altri residui vegetali che servirono ai medesimi di lettiera. Queste materie per lo più non vengono amministrate allo strato coltivabile di mano in mano che si formano, ma sono più o meno lungamente abbandonate a se medesime per subire una speciale fermentazione, mediante la quale si fanno più omogenee, e si presentano come un tutto uniforme colorato in nero giallastro; ed a seconda che la fermentazione potè più o meno progredire, si mostrano nell'interno con reliquie del tessuto della paglia, che allorquando fu tolta di sotto all'animale si presentava ancora perfettamente intatta.

Naturalmente la prima questione che si presenta agli agronomi, allorquando si parla dei *concimi*, è la seguente: è un bene od un male quello di permettere che i concimi stiano lungamente nelle masse e possano fermentare a loro agio, o non tornerebbe conveniente amministrarli appena escono dalla stalla?

La opinione di coloro che vorriano si adoperassero i concimi appena estratti dalla stalla ha qual fondamento principale il fatto, che nell'avviarsi e nel persistere della fermentazione le perdite alle quali soggiacciono le masse del letame sono enormi; e sebbene una gran parte della perdita sia rappresentata da acqua, non dobbiamo però credere che col vapore acquoso non emani una porzione grandissima di sostanza azotata, la quale prende nella fermentazione medesima la forma di carbonato di ammoniaca, so-

Digitized by Google

stanza volatilissima per eccellenza, e che se fosse interamente conservata nei concimi li renderebbe molto più efficaci. A confermare quanto grandi siano le perdite che si incontrano durante le fermentazioni, non sarà male riferire quello che sotto questo rapporto fu osservato dal Gazzeri, dal Vogt e dal Koert.

Il Gazzeri collocò in una caldaia di rame 20 chil. di concime, in maniera da riempirne due terzi all'incirca della capacità, e la collocò in luogo dove affluiva liberamente l'aria, ma non vi poteano giungere corpi estranei ad inquinarlo. La quantità del concime era ben poca cosa, ma a fronte delle masse dei nostri poderi, l'afflusso dell'aria non dovea essere tanto, e la perdita perciò non sarebbe stata tanto notevole. Sul terminare dell'esperienza lasciò scoperta la caldaia per dodici giorni, e malgrado le condizioni abbastanza favorevoli da noi accennate, la perdita riuscì gravissima, come si può vedere dallo specchietto che qui registriamo:

Data	Peso del concime	Perdita diurna
21 marzo. . .	1000	0,00
18 maggio . .	775	4,68
18 giugno . .	704	2,36
6 luglio . . .	653	2,83
18 luglio . . .	455	16,50

Il peso del concime sottomesso alla prova era pertanto diminuito di più che della metà in poco meno di quattro mesi. La diminuzione ne fu regolare finchè la caldaia rimase coperta, crebbe rapidamente allorchè si lasciò affluirvi liberamente l'aria atmosferica, e probabilmente sarebbe stata anche più rapida se non l'avessero difesa qualche tempo dall'aria esterna.

Esaminando comparativamente i principali elementi del letame a diverse epoche, il Gazzeri trovò in 10,000 parti di esso la seguente composizione:

Data	Acqua	Materie insolubili		Materie solubili
		fibrose	molli	
21 marzo	7081	1533	1124	217
18 maggio	6958	1599	1341	233
18 giugno	6824	1508	1275	236
6 luglio	6734	1466	1441	258
18 luglio	6631	1400	1361	381

Da questo specchio ognuno comprenderà che vi fu perdita enorme di tutti i principii fertilizzanti del letame, ed eziandio fra le parti solubili, perchè se il peso di queste ultime non fosse diminuito se ne sarebbero dovute trovare 587 invece di 381 quando la massa avesse seguitato a fermentare regolarmente. E che il nostro ragionamento sia nel vero possiamo dimostrarlo colle seguenti riflessioni. Nel 21 marzo 995,8 parti di concime sottomesso all'esperienza contenevano 21,7 p. di materie solubili; nel 18 luglio altre 977,3 p. ne contenevano 38,1. Ma le ultime 977,3 rappresentavano più del doppio del concime non fermentato, giacchè 1000 p. colla fermentazione si ridussero a 455. Se le materie solubili si fossero tutte conservate e non volatilizzate, doveasi avere il primo e non il secondo numero scritto sopra da noi.

Koert, professore nell'Accademia agricola di Moeglin, studiò anch'esso alla sua volta tali perdite e ne ebbe i seguenti risultati:

1000 p. di concime in 81 giorni si ridussero a 733
» in 254 » a 643
» in 284 » a 625
» in 393 » a 472

Le perdite che subì quel letame furono quindi:

Nel 1° caso di	267
2° »	357
3° »	375
4° »	528

Queste esperienze non sono tuttavia confrontabili con quelle del chimico fiorentino, perchè la diminuzione in peso non è proporzionale con quella in volume. Nei letami comuni la diminuzione in volume può valutarsi un quarto all'incirca, ammettendo che le masse siano bene stipate prima che se ne prenda la misura.

Il Gazzeri non determinò la perdita in azoto, ma a tale deficienza supplì il Gasparin, ottenendo che il Payen analizzasse del concime che avesse cessato oramai di riscaldarsi da se medesimo, il che era indizio essere cessata ogni fermentazione. Sopra 1000 parti di materia questo chimico trovò:

Acqua	313,4
Ceneri	395,0
Sostanze organiche	291,6
	1000,0

Dopo la essiccazione il concime sottomesso all'analisi conteneva il 15,77 per mille di azoto, mentre quando era fresco, se essiccato appena raccolto, ne conteneva 20,7; ma se la riduzione avvenne nel volume colle proporzioni dateci dal Koert, questo riducendosi da 1000 a 455, avrebbe dovuto contenere 29,72 di azoto sopra 1000 di letame, cioè quasi due terzi del totale.

D'altronde, che la perdita nell'azoto sia enorme, si può provare anche col ragionamento.

Si abbia una vacca del peso di 400 chilogrammi, che si debba nutrire, e si alimenti a fieno. Da quello che dicemmo nell'articolo sugli avvicendamenti, l'animale, per vivere in buona condizione, deve mangiare ogni giorno 14 chilogr. di fieno od il suo equiva-

Digitized by Google

lente. Nutrendola con tale razione, ogni giorno la vacca ingerisce azoto gr. 161, dei quali circa 54 si disperdono colla respirazione e la produzione del latte e del feto. Rimangono pertanto gr. 107 di azoto che entrano nel concime, come si può vedere dallo specchietto seguente:

Produzione diurna di concime da una vacca pesante chil. 400.

			Azoto		Grammi
Meta ed escrementi solidi	chil.	18	3,2 per 1000	=	57,6
Orina	»	7	7,1 »	=	49,7
Totale . . .	chil.	25			107,3
A questo peso di azoto aggiungendo 5 chil. di paglia, la quale serve di lettiera, e questa contenendo in media il 3 per 1000 di azoto, si hanno					15,0
In tutto				gr.	122,3

Si hanno così 30 chilogr. di concime contenenti più del 4 per mille di azoto. Ma dopo tre mesi in cui il concime stette in massa, è ridotto a $^3/_4$ ossia da chilogr. 30 a 22,5. Le analisi del Boussingault e quelle del Woelcher portano la capacità in azoto del concime dal 4 al 4,5 ed anche al 5 per 1000. Prendendo il numero medio come quello che più degli altri si avvicina al vero, chilogr. 22,5 di letame conterranno azoto gr. 101; la sesta parte pertanto sarà andata perduta, e questa rappresenta non meno di 5 chilogr. di concime.

Ma non basta conoscere le perdite che subisce il concime nella fermentazione; per opporsi alle medesime fa d'uopo conoscere anche le cagioni. Una, e forse la principale, consiste nel calore, che in parte emana dalla massa stessa la quale fermenta, ed in parte riceve dal sole, caso che sia esposta all'influenza de' raggi di quest'ultimo. Ma come indovineremo noi la quantità di materia azotata che si disperde pel calore? Ecco come possiamo essere condotti alla cognizione di questo, indirettamente, riferendoci ad un'esperienza istituita dal Boussingault, sebbene egli l'abbia eseguita a tutt'altro scopo. Questo chimico lasciò esposto un grammo di sottocarbonato di ammoniaca in un ambiente dove la temperatura non giunse giammai al di sopra dei 20 ai 26° centigradi: dopo il volgere di una settimana il sale era scomparso.

1000 chilogr. di concime che contengono 4 chil. di azoto, o 10,56 di sottocarbonato ammoniacale, ne possono lasciar disperdere la massima parte in ben pochi giorni. Infatti osserviamo: la superficie dalla quale evaporava il sottocarbonato ammoniacale sottomesso alla prova dal Boussingault era di 5 centimetri quadrati, e non sentì altro che una temperatura di 20 a 26°; una massa di letame di un metro cubico e mezzo, disposto all'altezza di 75 centimetri, altezza che si dà solitamente alle masse, copre una superficie di centim. quadr. 14,100, o 3000 volte circa quella del sale su cui sperimentava il chimico alsaziano. La quantità di carbonato ammoniacale è 10,566 volte maggiore, ma in una settimana potrebbero volatilizzarsene da quella superficie almeno 3 chilogr., od un terzo all'incirca, tanto più se la temperatura, invece di mantenersi a quel grado, cresce, come accade naturalmente allorchè la massa è in fermentazione. Guai poi se la massa non è compatta! Allora l'aria può liberamente penetrarvi, e riscaldandosi a spese del calore interno, diventa specificamente più leggera, tende a sollevarsi negli spazii superiori dell'atmosfera, e induce così una corrente continuata che esporta molti principii volatili, i quali dovrebbero rimanere nel letame. E che ciò sia, noi lo sentiamo allorchè una corrente d'aria passa sopra una massa, chè l'olfato allora accusa indubbiamente la presenza dell'ammoniaca e degli alcaloidi affini. E su questo proposito sia concesso allo scrivente ricordare qui due fatti da lui osservati.

Il primo è il seguente: volendo istituire alcune osservazioni sul quantitativo di azoto che trovasi nei letami, e per conseguenza dovendo analizzarli, e previamente liberarli dall'acqua, usò a tale scopo di una corrente d'aria preventivamente spogliata dell'umidità naturale col farle attraversare dapprima una bottiglia ripiena di cloruro di calcio fuso e riscaldando la materia dagli 80 ai 60°. Ebbene, ad ogni prova il gas che ne usciva era pregno dei prodotti volatili del letame, della qual cosa l'osservatore si convinse e per l'odore che spandeva l'aria e pel deposito che lasciava gorgogliando all'uscita in una soluzione di cloruro di platino.

L'altro fatto avvenne così: volendo tentare di prendere in esame un'aria dove infierivano le febbri intermittenti, le quali, se mal curate, degeneravano in perniciose, disponevansi in alcune località, durante la notte, degli apparecchi del Moscati. Speravasi che il microscopio ed i reagenti chimici avrebbero svelato qualche cosa, ed infatti, ripresi col tempo gli esperimenti, si giunse a conseguire dei risultati: ma in quel momento nulla si rivelò per due o tre notti:

Digitized by Google

solamente una volta si vide condensato attorno alle pareti del pallone ripieno di ghiaccio un liquido il quale, fatto bollire, coagulava una materia fioccosa, ed evaporato a siccità e calcinato si carbonizzava. Erasi per gridare l'*eureka* di Archimede, quando il senso dell'olfato gittò dei dubbii su quanto si prevedeva. L'odore che emanava dal liquido era molto rassomigliante a quello del letame. Nel prato dove era rimasto durante la notte il pallone, era disposta la massa del letame che dovea ingrassarlo, e nel giorno precedente il contadino l'avea rimescolata a dovere per renderla omogenea e distribuirla più equamente. L'operazione ebbe termine alla sera inoltrata, allorchè l'apparecchio era già al posto ed il luogo dal medesimo occupato distava di 30 metri dalla massa stessa. Gli effluvii del concime si erano sparsi abbondantemente nell'atmosfera.

Un'altra delle cagioni gravissime di perdita per il concime sono le acque piovane che cadono sopra la massa liberamente e lo dilavano esportandone le parti solubili. Dalle indagini istituite dal Ville sappiamo che 1000 litri di scolo di letame contengono 26 chilogrammi di sostanze solide, fra le quali figura l'azoto per chilogr. 1,13 e l'acido fosforico per grammi 100. La composizione del medesimo succo data dal Wolff e con cifre più esatte è la seguente:

Acqua	982,0
Ceneri	10,7

nelle quali:

Potassa	4,9
Soda	1,0
Magnesia.	0,4
Calce.	0,3
Acido fosforico	0,1
» solforico	0,7
Silice.	0,2
Cloro.	1,2
Azoto.	1,5

Ora quanto la pioggia potrà esportarne da una massa? Nella valle del Po la media di pioggia annua è in un anno dell'altezza di un metro. Se pertanto queste acque cadranno sopra di una massa dell'estensione di 60 metri quadrati, sopra la medesima si potrebbe accumulare una somma di acqua equivalente a 60 metri cubici o 60,000 litri. Ammettendo pure che una metà se ne vada tantosto coll'aiuto dell'evaporazione, l'altra metà o 30,000 litri fluiranno dalla massa ed esporteranno:

Azoto	chil.	45,000
Acido fosforico	»	0,300
Potassa	»	147,000

i quali rappresentano pel concime comune al 4 per 1000 di azoto e al 2 per 100 di acido fosforico:

per l'azoto	chil.	12,000
l'acido fosforico	»	1,500
la potassa	»	3,500

E si noti bene che se da un lato la perdita in acido fosforico è poca in confronto di quella dell'azoto e della potassa, bisogna osservare che lo scolo di letame viene assai apprezzato dagli agronomi, quando venga usato a vantaggio delle praterie, le quali abbisognano di composti azotati facilmente assimilabili per crescere nel fogliame, e di potassa, della quale sono avide le piante coltivate per foraggio.

Ma non sarebbe esagerata la quantità di scolo che supponemmo nascente da una massa di concime? Non lo crediamo. Il Girardin osservò che da una pila di letame avente la superficie di 84 metri quadrati si ritraevano 150 botti di succo, ciascheduna della capacità di 700 litri, il che equivale a 1050 ettolitri o 105,000 litri. A questa stregua la massa da noi supposta ne dovrebbe dare 70,000 incirca. Ci ponemmo dunque in una delle supposizioni più ragionevoli accettando meno ancora della metà di quello che è indicato dall'osservazione. E valga il vero, può dimostrarsi francamente che la cifra indicata dal Girardin è esatta. Suppongasi una vacca del peso di 400 chilogr. che dia 18 chilogr. di escrementi solidi in una giornata, 7 chilogr. di orina, e le si amministrino 5 chilogr. di lettiera: la porzione di liquido del quale può imbeversi la paglia, come lo ha provato il Boussingault in alcune esperienze, se è quella di frumento, giunge a poco più d'un quinto del peso totale; l'altra porzione di orina, se anche fosse esportata dalla stalla ed aggiunta alla massa, ne scolerà lentamente e andrà ad aumentare il liquido che dilava la massa stessa colla pioggia.

Da quello che abbiamo esposto apparirebbe chiaramente che i letami, rimanendo lungamente uniti in una massa, soffrono gravissime perdite di elementi utili alla vegetazione, e ne verrebbe la conseguenza che tornerebbe assai meglio usarli appena appena siano formati. È questa di fatti l'opinione professata dai primi chimici che cominciarono lo studio delle applicazioni di tale scienza all'agronomia. La questione, a nostro parere, può essere posta nei seguenti termini:

« I concimi debbono essere adoperati appena sono formati, ovvero si può e si deve lasciarli fermentare più o meno lungamente fino ad ottenerne un tutto omogeneo, e le paglie, quand'anche conservino la loro forma primitiva, abbiano nullostante subita tale alterazione da sfasciarsi e cadere in minuzzoli allorquando si presenti un'occasione? »

La questione posta in questi termini è di gravissima importanza così dal lato pratico come dall'economico. Esaminando la cosa con qualche profondità di vedute, si può benissimo riuscire ad avere una

Digitized by Google

soddisfacente risposta; ma ciò non toglie che in molte opere non corra uno piuttosto che un altro parere, lasciando così nel dubbio i lettori delle medesime. Noi cercheremo di esporre il più chiaramente che ci è possibile le ragioni che militano a favore dell'una e dell'altra di queste stesse opinioni, e le discuteremo, per farci un criterio da giudicare quelle che abbiano un valore reale od immaginario.

Cominciamo dapprima con un fatto. Se voi chiamate un contadino e gli lasciate la scelta fra due masse, l'una delle quali già fermentata e l'altra non fermentata, il contadino, condotto solamente dalla pratica, senza metter dubbii in mezzo darà la preferenza alla prima. Il ripetersi costantemente questo fatto deve avere pure una ragione. Il contadino non vi spiegherà certamente e non vi dirà il motivo scientifico pel quale elegge questa più che quella massa da amministrare alle sue terre, ma potrà ben dirvi che la pratica quotidiana e di secoli è quella che glielo ha insegnato. Dinanzi a questo fatto parrebbe che si dovesse, se non tacere, almeno nutrire qualche dubbio sulla perspicacia di coloro che sostengono non essere necessaria la fermentazione nei concimi. A dir vero, le ragioni dai medesimi addotte sono gravissime. Noi le esporremo compendiosamente, e le discuteremo.

Una delle più giuste sembra la seguente: colla fermentazione i concimi emettono una quantità di prodotti gasosi, i quali più o meno possono tornare vantaggiosi al terreno ed alla vegetazione: ora, essi dicono, non sarà meglio affidare il letame ai campi quando non ha ancora lasciati disperdere tali prodotti, e lasciare che si assimilino allo strato coltivabile, piuttosto che permettere che vadano dispersi nell'atmosfera? Ed a sostenere questa tesi citano un esperimento di Davy, che per essi è l'Achille degli argomenti.

Ecco come procedette il chimico inglese nell'istituire la propria esperienza. Nell'ottobre del 1809 Davy riempiva una grande storta di letame fresco, e vi adattava un recipiente: uni il tutto all'apparecchio idrargiro-pneumatico in maniera da raccogliere i fluidi condensabili ed elastici che potessero nascere nell'interno dell'apparecchio. Videsi tantosto il recipiente coperto da goccioline di rugiada che scorrevano lungo le pareti. Ebbe luogo egualmente la formazione di un fluido aeriforme, in dose tale che in tre giorni se ne generarono circa 35 pollici cubici, ed era composto di acido carbonico, di un idrocarburo e di un poco di azoto; quest'ultimo probabilmente era di quello che esisteva nell'interno della storta.

La sostanza liquida formatasi pesava incirca mezz'oncia, e conteneva un poco di acetato e di carbonato di ammoniaca. Trovati tali prodotti, introdusse nel terreno fra le radici di alcune erbe il becco di un'altra storta ripiena di simile letame, allora molto caldo: in meno di una settimana si osservò nelle erbe, sulle quali avevano operato i prodotti volatili sviluppatisi dalla storta, un effetto assai manifesto: esse crebbero con molto più di vigoria delle erbe vicine, le quali non sentivano l'influenza delle sostanze nate dalla fermentazione.

La descritta esperienza è quella che, come dicevamo, forma la base degli argomenti favorevoli all'uso del concime fresco. E a dir vero, considerando la cosa astrattamente, tenendo conto eziandio delle perdite reali che il concime subisce nella fermentazione, dovremmo anche noi confessare che l'uso del letame uscito appena dalla stalla dovrebbe essere di ottimo effetto.

Ma esaminando bene la questione in tutti i sensi, e prendendo prima di ogni altra a discutere la esperienza del sommo chimico, possiamo noi dedurne un precetto assoluto di economia rurale? È quello di che noi dubitiamo.

Prima però di esporre quanto noi opiniamo su questo argomento, non sarà inutile il dire di quali accuse si aggravano i letami freschi. Queste accuse si possono riassumere nelle seguenti osservazioni:

1° I concimi freschi oppongono una certa difficoltà ad essere sparsi con eguaglianza sui campi, perchè niente affatto omogenei.

2° Portano seco grande copia di male erbe in seme, che trovansi commiste alla lettiera, o sfuggono all'alterazione che le sostanze organiche soffrono durante le funzioni digestive degli animali.

3° Mescolate alle paglie si trovano pure molte ova d'insetti, i quali nascendo sui campi possono danneggiare le raccolte.

4° Per non essere omogenei, i concimi non fanno sentire la loro azione sul terreno contemporaneamente, ma le parti meno attingibili dalla fermentazione, come le paglie e gli altri avanzi vegetali di tessuto piuttosto consistente, rimangono sepolte nel terreno in istato d'inerzia.

5° I loro effetti si fanno sentire alla pianta, la quale dovrebbe giovarsene, quasi a salti, cioè durante il primo periodo di vegetazione, poi rimangono qualche tempo inattivi, per riprendere il loro vigore talvolta dopo un anno. Per questo i cereali non se ne avvantaggiano, talvolta anzi ne sono danneggiati, crescendo sproporzionatamente nelle foglie e sviluppandosi poco i fusti ed i semi.

Queste ragioni hanno un vero e giusto valore, e sarebbe meschina quella mente che non le tenesse nella dovuta considerazione. Talune però potrebbero essere infirmate da una riflessione, che fino ad ora non è tenuta, per quel che sembra a noi, nel conto meritato, ed è la seguente: non tutti i concimi aventi eguale consistenza convengono del pari a tutti i terreni: laddove questi siano tenacissimi e ricchi

Digitized by Google

di argilla, possono ricevere i letami poco fermentati, senza subirne danno, anzi giovandosene, perchè la poca omogeneità influisce a far sì che la troppa tenacità dei terreni medesimi diminuisca. Quindi è che talvolta può esser conveniente e vantaggioso amministrare il letame nello stato che diciamo, e nelle terre troppo tenaci ed umide riuscire necessario.

Ma, tolta questa speciale circostanza, crediamo si possa concludere direttamente, ed in qualsiasi altro caso, che l'uso dei concimi fermentati è preferibile a quello di dar il letame appena raccolto dalla stalla. Questa opinione è nata in noi appoggiandoci alle seguenti considerazioni.

L'esperimento di Davy, eseguito allorchè la chimica era nella sua prima adolescenza, nè poteva contare sui mezzi delicatissimi di analisi che oggi possiede, non sembra un argomento validissimo a sostenere la preferenza dell'uso dei concimi freschi ai fermentati. Uno dei gravi difetti pei quali la chimica agronomica non è forse tenuta dai pratici in quella stima che meriterebbe, è certamente questo, che da fatto isolato e non bene accertato si vollero dedurre conseguenze troppo larghe e generali, e per conseguenza arrischiate. E l'esperimento di Davy è precisamente nel caso, essendosi voluto da una semplice osservazione dedurre un canone generale per la pratica.

Il chimico inglese pose a fermentare del concime, e condusse i prodotti gasosi che ne emanavano in prossimità delle radici, le quali, al dire di lui, se ne giovarono, mostrandosi le piante, che aveano spinti colà i loro organi sotterranei, molto più vigorose delle vicine che non ne aveano sentito i benefici effluvii; ma una sola volta, sopra una sola specie di terra sperimentava il Davy, e la qualità dei prodotti gasosi che recarono tal frutto non ci disse qual fosse. E nemmanco ci disse quali erano le specie di piante cui tali effluvii tornarono giovevoli. Eppure, pare a noi che tali cognizioni avrebbero valso certamente a metterci sulla buona strada. Il Davy ne dice che parte del gas era acido carbonico, e questo torna giovevole, giacchè sappiamo dal Boussingault che l'aria contenuta nei pori del terreno ingrassato recentemente è sempre ricca di questo fluido aeriforme; e di più, se si sapesse che le piante erano di quelle la cui costituzione è avida di calce, si troverebbe una spiegazione della loro maggior vigoria, perchè l'acido carbonico stesso avrebbe aiutate le radici ad impossessarsi di maggior copia di terra alcalina; come può darsi che colla propria azione l'acido carbonico abbia spostato anche delle traccie di alcali che si trovasse sepolto in seno all'argilla; ma porzione apparteneva alla serie degl'idrocarburi, e questi ignoriamo se siano vantaggiosi; anzi, se ne dovessimo indurre un argomento dall'azione del gas dell'illuminazione, sarebbero da ritenersi dannosi. V'era eziandio dell'ammoniaca, sebbene in dose esigua, chè la maggior porzione erasi condensata nel liquido evaporato e che tappezzava le pareti interne del vaso; ma è noto che l'ammoniaca la quale giunge a toccare le radici è a queste nociva, e perciò sarebbe da domandarsi se questa ammoniaca (quando anche fosse stata utile) passò essa direttamente nell'organismo, ovvero soffermossi nei pori del terreno per andare ivi incontro a quella metamorfosi che sembra dover subire nel caso che vogliasi sia veramente un alimento alle piante.

Anzichè concludere direttamente della buona qualità dei concimi freschi da questa unica prova, non sarebbe meglio lo esaminare diligentemente se i prodotti i quali sfuggono alla fermentazione siano tutti indistintamente utili, tanto considerandoli da se medesimi, come cumulativamente?

E quando si fosse stabilito questo principio, non si potrebbe anche domandare se gli effetti che essi producono bilanciano quelli che si ottengono applicando al terreno i concimi già fermentati?

Imperocchè non dobbiamo nasconderci che i motivi addotti dagli agricoltori i quali preferiscono il letame stagionato sono molto ragionevoli. Se col letame non fermentato si portano sullo strato coltivabile semi di piante parassite, ed in buon dato, la sarchiatura, che è un'operazione pei nostri contadini serbata alle sole piante seminate a righe, diventerebbe necessaria per tutte; tale precauzione si dovrebbe adottare eziandio per i prati, nei quali, se fossero artificiali, basterebbe cadesse un solo seme di cuscuta per mandarli a male.

Rispetto alle uova d'insetti che il letame possa accogliere, l'obbiezione, sebbene gravissima, passò quasi non osservata, e nullostante dovrebbe quasi come l'antecedente richiamare l'attenzione dell'agronomo. V'ha uno stadio diffatti nella fermentazione putrida dei letami, nel quale, per le circostanze collimanti di temperatura e di umidità che la favoriscono, una nube d'insetti, sotto la forma di larve, si sviluppa nella massa. Il Grimelli osservò che questi medesimi insetti mostrano una sorprendente vitalità durante il periodo in cui la fermentazione sviluppa dell'ammoniaca e delle sostanze affini, e che successivamente vanno incontro a morte certa allorquando cessa in parte lo svolgersi del gas ammoniacale e comincia l'efflovio di gas solfidrico. Vi ha dunque un periodo nel quale i germi degl'insetti depositati sui foraggi e le paglie nascono e prosperano, ed un altro nel quale possono venir meno. L'agronomo certamente non vorrà recare sui proprii campi questi germi di futura distruzione, che possono devastare le raccolte, e riprodursi fino a divenire un vero flagello nelle future stagioni.

Altrettanto è ragionevole, e forse più, la quarta obbiezione contro i concimi freschi. Abbenchè le

fermentazioni non avvengano così nettamente come si pensa, e le sostanze fecali siano quelle che prima delle altre comincino a subire metamorfosi, pure ben presto traggono con sè a fermentare le paglie, le quali non subirebbero trasformazione altro che con lentissimo procedimento se fossero sole: ma bisogna anche aggiungere che i fenomeni i quali si presentano in piccolissime masse non sono eguali a quelli che si osservano in masse molto voluminose.

Le reazioni che accadono in una massa di concime sono delle più complicate: ivi si sviluppa una combustione lenta, capace di mantenere tutto il volume ad una temperatura non inferiore a 40°, e l'aria ivi racchiusa perde il proprio ossigeno, come lo ha dimostrato Dehérain, essendo composta invece di acido carbonico e di azoto; le azioni riduttrici vi dominano fino al punto da trovarsi de' cristalli di solfo nel concime medicato con solfato di calce. La combustione lenta che avviene in quel volume spiega come essa diminuisca di peso, e come il Woelcker in 10,000 p. di letame fresco trovasse 2824 parti di materie organiche, mentre in altrettanto concime fermentato ne rinveniva solamente 1653, e ci dimostra quanto sia prudente il rallentare la fermentazione, bagnando il letame di tanto in tanto col proprio scolo. Ma nello stesso tempo è da osservarsi che i materiali che nascono da una fermentazione ben regolata possono indurre nella massa medesima un cangiamento nelle disposizioni molecolari che rendano più attivi i materiali utili del concime. Infatti, che cosa accade durante la fermentazione? Sviluppo di calore, di acido carbonico, di ammoniaca e di materie affini. Il primo agente coadiuva potentemente le reazioni cui gli altri danno luogo nel massimo della loro attività, cioè allorquando trovinsi in istato nascente. I composti che nascono ognora da siffatte trasformazioni intaccano altri corpi che si trovano loro a contatto, e che sembrerebbero inalterabili; da insolubili che erano li fanno solubili, e perciò facilmente assimilabili. È in questo senso, a nostro parere, che si dovrebbe esaminare la questione principale dell'utilità o non utilità dei concimi freschi, ed il quesito, a noi sembra, dovrebbe porsi nei seguenti termini:

« Durante la fermentazione i letami soggiacciono a tale metamorfosi che li renda adatti meglio all'assimilazione? Se questo avviene, è egualmente in masse piccolissime, come in masse assai voluminose dove l'umidità si mantiene costantemente in grado sufficiente da lasciare attiva la fermentazione? »

Ecco da qual punto di vista ci sembra si debba dipartire per esaminare la questione e darne una risoluzione soddisfacente. Condotto da tale pensiero, lo scrivente fino dal 1855 intraprendeva alcune esperienze, che allora non riuscirono compiute per mancanza di mezzi e di tempo, ma che dimostrarono una grande diversità fra i prodotti del concime fresco e del concime fermentato. A norma di tali esperienze, appare chiaro che la fermentazione opera sui tessuti organici, non solamente alterandoli vivamente negli organogeni accoppiati, ma eziandio nelle sostanze saline che ne formano lo scheletro e l'ossatura.

Ad assicurarsi del fatto, raccolse da una stalla un misto di lettiera e di escrementi, ne esaminò la parte solubile, estraendola accuratamente con acqua distillata e bollente; poi evaporato il prodotto, lo calcinò fino all'incinerazione, valendosi dell'azotato di ammoniaca per togliere ogni residuo organico e carbonoso.

In egual tempo raccolse sul fondo della massa (che si era cominciata a formare sei mesi prima, e nei giorni nei quali il bestiame era stato sottomesso all'identico regime alimentare) una porzione di concio, e lo trattò cogli stessi processi chimici; confrontando cogli stessi processi chimici le ceneri dell'uno e dell'altro prodotto, potè assicurarsi che quelle dell'ultimo superavano di un buon terzo nel peso le prime.

Intravvide eziandio nei primi tentativi, e potè indi confermarsi nei seguenti, che la preponderanza in quelle ceneri era serbata all'acido fosforico ed alla silice solubile, il che trovò poscia con sua grande compiacenza confermato dal Ville, allorchè questi analizzò lo scolo di letame che fluiva dalle masse del podere di Vincennes, dove quello scienziato istituì i suoi esperimenti sui concimi salini; dal Woelcker nelle sue indagini eseguite sui concimi freschi e fermentati, e dal Wolff.

Infatti il Ville in 1000 litri di succo di letame trovò:

Acqua	974
Sostanze fisse	26

contenenti fra gli altri corpi:

Acido fosforico.	0,10
Potassa.	6,00
Calce	0,04
Azoto	1,13

Ora se l'acido fosforico esisteva in quello scolo, deve per necessità essersi reso solubile sotto la forma di fosfato di potassa o di bifosfato di calce, giacchè è noto che l'orina degli erbivori (cavalli, buoi), la quale è quella che forma la maggior porzione del succo, non porta acido fosforico solubile, e da altra parte si sa che il fosfato di calce si scioglie sotto all'influenza dell'acido carbonico.

Il Woelcker, al quale noi dobbiamo gli studii più recenti ed esatti sulla costituzione dei concimi, conferma pure le nostre vedute sulla solubilità dei varii sali.

Analizzando esso un concime fresco, e poscia lasciato fermentare, vi trovò le seguenti differenze:

Digitized by Google

. Sostanze contenute in 10,000 chil. di concime

		fresco		fermentato	
		insolubili	solubili	insolubili	solub.
Acqua	6617		—	7542	—
Materia organica		2224	248	1653	671
« contenente in azoto		165,5	15	65	30
Materie minerali composte di	Potassa . . .	67,50	57,50	49	44,00
	Magnesia e calce .	192,00	7,75	276	16,05
	Acido fosforico .	31,50	13,50	45	17,05
	» solforico .	11,50	5,50	12	5,07
	Silice	176,50	23,75	269	25,05
	Solfo, cloro, ecc.	80,00	46,15	154	37,75
		559,00	154,15	805	146,95

Il Wolff finalmente, analizzando il succo di letame, ebbe cifre alquanto diverse, ma che si approssimano molto a quelle del Ville. Non tornerà pertanto inutile il qui riferirle, stantechè il chimico francese ci ha dato solamente il quantitativo d'acido fosforico, di calce e d'azoto, mentre nello studio fatto dal Wolff ci appariscono anche gli altri componenti solubili del concime, e che scolano col ciccio, e che ci serviranno a spiegare eziandio le cifre dateci dal Woelcker. Ecco la composizione del succo di letame, come l'ha trovata il Wolff:

Acqua.			982,0
Ceneri	Potassa . . .	4,9	7,7
	Soda	1,0	
	Magnesia . . .	0,4	
	Calce	0,3	
	Acido fosforico .	0,1	
	» solforico .	0,7	
	Silice	0,3	
Azoto			1,5
Altre materie organiche			8,8
			1000,0

Prendendo a considerare partitamente i numeri del Woelcker impariamo tantosto quanta perdita avvi nella sostanza organica durante la fermentazione. Nel concime fresco in 1000 parti ve ne sono 282,4, nel fermentato soltanto 165,3. V'ha una differenza che sta come 17 : 10. Questo tuttavia è nel peso; ma coloro che costumano acquistare il letame a volume ed a misura, come si pratica nel maggior numero delle provincie dell'Italia centrale e meridionale, trovano una ragione giustissima nel preferire i concimi fermentati ai freschi.

1 metro c. di concime fresco di bue pesa chil. 500
» fermentato » 800

Nel primo si troveranno pertanto:

$$\text{Sostanze organiche } \frac{282,4}{2} = 141,2$$

Nel secondo invece staranno:

$$\text{Sostanze organiche } \frac{165,3}{110} \times 8 = 132,2$$

Differenza . . . 009,0

Da questo si vede che la differenza è minima. Ma vi è un'altra condizione di cose sulla quale fa d'uopo riflettere:

Un metro c. di letame fresco contiene:

Azoto insolubile 8,27; azoto solubile 0,7.

Un metro c. di letame fermentato contiene:

Azoto insolubile 4,80; azoto solubile 2,4.

Nelle materie minerali poi la differenza è ancora più enorme. La stessa misura di letame fresco contiene:

Materie minerali insolubili 27,8; solubili 7,7.

Eguale quantità in volume di concime fermentato porta:

Materie minerali insolubili 64,4; solubili 11,76.

E le materie insolubili e solubili sono:

	Nel letame fresco		Nel fermentato	
	insol.	solub.	insol.	solub.
Potassa . . .	3,37	2,87	3,92	3,52
Calce e magnesia	8,60	0,38	2,08	1,32
Acido fosforico .	1,57	1,28	2,25	1,40
Silice. . . .	8,52	1,18	21,32	2,04

Pare a noi che questi fatti desunti dalla esperienza diano una spiegazione ragionevole del fatto pel quale gli agronomi pratici tanto apprezzano il concime fermentato, e rifiutano con ostinazione il concime fresco,

Digitized by Google

in particolar modo quando si volesse destinare alle cereali. Infatti, quali sono gli elementi che le cereali prediligono per dare un frutto copioso? Acidi silicico e fosforico, ed amendue in condizione da poter essere facilmente assimilabili. Considerando la cosa sotto questo aspetto, saranno dunque preferibili i concimi freschi ai fermentati? No certamente.

E d'altra parte la fermentazione agisce egualmente sopra piccole masse, come sopra grandi quantità di materia? Il buon senso stesso risponderebbe di no, poichè il calore che nasce nella fermentazione, mentre può conservarsi lungamente in un ammasso voluminoso e poco conduttore del calorico come è la paglia, non si conserva in piccole masse egualmente.

Anche su questo argomento noi intraprendemmo qualche esperimento che può recar lume alla pratica. Stavasi per ricominciare una massa, già vuotata per aver concimato col vecchio letame un campo. Delle prime porzioni che uscivano dalla stalla ne raccogliemmo 10 chil. che furono messi in un vaso da fiori, il quale venne poi coperto con tela grossolana, alla bocca, assicurandola con uno spago. Fu collocato il vaso in prossimità alla massa che andavasi formando. Durante la stagione iemale e di primavera, non che parte dell'estiva, il vaso non venne rimosso dal suo posto: ma dopo un periodo di 185 giorni fu aperto il vaso, e nello stesso tempo si estrasse dal centro della massa una porzione del letame che stava per essere condotto sui campi, ed avea fermentato tutto quel tempo. Il letame che era nel vaso conteneva pochissima acqua, sebbene fosse stato bagnato dalla pioggia come la massa, le paglie erano ben poco alterate, mentre quelle della massa invece avevano formato un tutto omogeneo. Le parti solubili poi di questo superavano di due quinti le altre, le quali erano abbandonate coll'incineramento dell'estratto acquoso dei 10 chil. separati dapprima.

Ma questo esperimento è poca cosa, a dir vero, in paragone di quanto ha studiato dappoi Paolo Thenard, il quale colle sue esperienze ci pare abbia decisa la lite. Questo chimico coscienzioso, figlio del celebre barone che col Gay-Lussac tenne lungamente il primato della scienza in Francia, seguendo le orme paterne, ha studiate con uno zelo ed una perseveranza degni dei più grandi elogi le metamorfosi che nascono nelle masse fermentanti dei concimi.

Se, al dire di questo chimico-agronomo, si liscivia del concime che conti un'età di quindici o venti giorni, e lasciato fermentare in questo frattempo, e si versi nelle acque di lavacro dell'acido cloridrico, si ottiene qual precipitato una materia bruna, la quale presenta tutte le qualità dell'acido umico, ma che contiene il 4,4 per 100 d'azoto, mentre quell'acido non ne porta la minima quantità.

Se non che a poco a poco l'ammoniaca che proviene dalla idratazione dell'urea si fissa sulla materia vegetale della lettiera, e le acque di lavacro dal letame escono di meno in meno colorate; dopo due mesi si mostrano ancora brune, ma allorquando passarono quattro mesi si ottengono incolore.

Questa prima osservazione dimostra come il Thenard ha potuto distinguere tre gruppi di corpi azotati, i quali si formano successivamente, e coll'ordine seguente:

1° Il gruppo dei corpi bruni solubili in tutti i reagenti, e la cui origine è dovuta al cominciare le reazioni reciproche fra le materie ammoniacali e quelle che formano la paglia della lettiera: facendo scolare dell'ammoniaca in soluzione nell'acqua sopra della paglia contenuta in un'allunga, si consegue un liquido molto colorato, il quale contiene senza dubbio uno di questi corpi fumici.

2° Il gruppo dei corpi bruni insolubili negli acidi ed in tutti gli altri reagenti neutri ed alcalini, toltene la potassa, la soda, l'ammoniaca, ed i rispettivi carbonati e fosfati delle stesse basi.

3° Il gruppo dei corpi bruni insolubili in tutti i reagenti, di qualsiasi natura e chimica reazione.

Per giungere a farsi un'idea chiara di quello che avviene in reazioni tanto complicate, Thenard si valse della sintesi, come dell'analisi, ed osservando che i corpi fumici esistenti nel concime si formano soltanto allorchè le materie animali trovansi associate colle vegetali, giacchè l'orina lasciata putrefare da sola non dà che dei fosfati, benzoati e carbonati di ammoniaca, ne concluse della necessità dell'associazione delle paglie che servono da lettiera cogli escrementi onde conseguire i predetti corpi *fumici*.

Ma v'ha di più: bisogna che le masse siano formate in poco volgere di tempo, ed abbiano luogo certe reazioni, che non si compiono in piccole masse, giacchè lo stesso Thenard asserisce di non aver riscontrato acido fumico, nè prodotti analoghi nelle masse che i poverelli raccolgono nelle strade penosamente e mettono assieme a poco a poco. Questo fatto possiede, a nostro parere, una grande importanza, giacchè risponde al quesito che proponevamo poc'anzi, cioè: « avvengono eguali fenomeni di fermentazione allorquando il concime fermenta ammassato in grande quantità, come se si sparge e si lascia fermentare in piccoli volumi? » E, quel che è più, vi risponde negativamente.

E della necessità della presenza delle materie vegetali ed animali ad un tempo nelle masse di concime, da un altro fatto, egualmente osservato dallo stesso chimico, abbiamo una prova diretta, giacchè nelle terre dei cimiteri non incontrasi acido fumico; per cui da tutte queste premesse la conclusione, che tali combinazioni complesse risultano da certe sostanze immediate esistenti nelle paglie delle lettiere colle materie ammoniacali, e non dai soli escrementi solidi e liquidi degli animali produttori del concime.

Digitized by Google

Pare anzi che le materie vegetali che passano attraverso al tubo intestinale non siano le più capaci di fornire queste materie fumiche, anzi non ne forniscano direttamente, e che la formazione delle stesse sia da imputarsi alla presenza dell'ammoniaca e della sostanza ancor poco studiata, alla quale i chimici antichi davano il nome di *estrattivo*.

Tenendo dietro a tali osservazioni, il Thenard pose a reagire l'ammoniaca sul glucosio a 100°, e vide l'alcali volatile essere assorbito avidamente, stillandone dell'acqua sola, che teneva disciolto del carbonato d'ammoniaca; tal prodotto ei lo nomò *glucosio azotato*. Lo trovò solubile nell'acqua ed in tutti i reagenti, meno che nell'alcole, che lo precipita compiutamente dalle sue soluzioni, e quel che più monta, anche facendolo bollire colla potassa od altri alcali non isvolge ammoniaca, bensì, se vuolsi togliere l'alcali dalla combinazione, fa d'uopo che la temperatura salga a 1000°, e nello stesso tempo poi, se accada che si fonda colla potassa, dà luogo alla formazione di prodotti cianici, nella quantità corrispondente all'azoto che contiene. Al dire dello scopritore di questo corpo, il glucosio azotato dovrebbesi considerare costituito da due molecole di zucchero d'uva e da altrettante molecole d'ammoniaca, dal complesso delle quali si sarebbero eliminate sei molecole d'acqua. Il glucosio azotato contiene il 9,72 per 100 di azoto.

Il glucosio azotato è pel Thenard il prodotto caratteristico de' corpi fumici. Affinchè poi si giunga ad intendere come si formino quelli che costituiscono il secondo gruppo, lo stesso chimico pose a contatto per quindici o venti giorni dell'umato di ammoniaca e del glucosio azotato, i quali si combinarono mutuamente, dando qual risultato un corpo contenente 4,40 d'azoto per cento, e che rappresenta quasi interamente un equivalente di acido umico ed uno di glucosio azotato; la materia che si consegue con questo metodo fu battezzata col nome di acido fumico. Nel letame essa nasce coll'aiuto di una reazione analoga a quella descritta poco fa, e non è difficile spiegarla, allorchè si rifletta che i vegetali decomponendosi dan luogo alla formazione dell'acido umico, il quale reagisce dapprima sul carbonato di ammoniaca, formando dell'umato della stessa base; questo poi alla sua volta congiungesi colla glucosa azotata per formare i corpi i quali caratterizzano quelli che fanno parte del secondo gruppo.

Rapporto al terzo gruppo, abbenchè, per l'inerzia delle materie che lo compongono, torni assai difficile, anzi quasi impossibile di separarne i corpi fumici, nascosti nelle sostanze umiche e lignee che vi sono associate, possono però essere riprodotti sinteticamente, in maniera da studiarli in uno stato di quasi assoluta purezza. Trattando infatti del glucosio azotato con molto di glucosio puro, si dà luogo alla formazione di un corpo singolare, perchè insolubile in tutti i reagenti, e che può considerarsi quale il tipo azotato dei corpi appartenenti al terzo gruppo; d'altronde si sa che nasce dal congiungersi in chimica combinazione di un equivalente di glucosio azotato con cinque equivalenti di zucchero d'uva puro.

Lo scienziato del quale abbiamo in queste colonne recate in compendio le risultanze dei profondi studii, ha fatta eziandio un'altra notevole osservazione, ed è che, aggiungendo sali ammoniacali o materie animali in buona dose al concime, si producono dei corpi fumici assai ben distinti, e qual prova di quello che asserisce, cita l'autorità di molti agronomi, i quali mischiando sostanze animali al letame, ottennero un concime di effetti sorprendenti.

I prodotti conseguiti facendo reagire il carbonato d'ammoniaca sulle materie vegetali, e che sono insolubili, allorchè si seppelliscono nel terreno coltivabile non rimangono molto tempo nella loro primitiva condizione; se si prova a far reagire l'ossigeno ozonizzato sopra il fumato di calce, si osservano i seguenti fenomeni: qualora sia puro, ancorchè umido, resiste all'azione del medesimo, ma mischiandovi nuovo calcare, se ne ottiene un acido maggiormente azotato, solubile, e che ha la facoltà di sciogliere una quantità di calce doppia di quella che scioglie l'acido fumico. Tale reazione viene pure constatata sotto l'influenza dei corpi porosi, come la spugna di platino, il terreno aratorio, ecc.; la cosa finisce col dare un azotato.

Riassumendo, si vede che nel concime il carbonato di ammoniaca, il quale deve la sua origine al decomporsi dell'urea, si unisce alle materie vegetali, per dare un composto avente molta analogia col glucosio azotato; questo poi alla sua volta reagisce sopra l'umato di ammoniaca formato in grazia dell'unione dell'acido fumico, ancora contenente in buon dato dell'azoto, ma meno ricco del medesimo elemento di quello che sia il glucosio azotato; finalmente l'acido fumico reagisce sopra una nuova quantità di materia estrattiva, che certamente deve la propria origine all'alterarsi che fa la cellulosa, la quale annerisce pel contatto reciproco e contemporaneo dell'aria e dell'acqua, e fornisce così una nuova quantità di glucosio. È in tal maniera che si forma quel prodotto ultimo che gli agronomi chiamano *burro nero*, per la consistenza.

Se queste varie sostanze si mescolano al terreno coltivabile, ben presto si scorge che esse possono rimanervi più o meno lungamente, ma diportandosi in varia maniera: mentre il glucosio azotato può essere trascinato dalle acque di pioggia, se queste si infiltrano nei terreni leggeri; negli argillosi invece si sofferma di più. L'acido fumico poi si combina colla calce del terreno ed ivi rimane insolubile, a meno che non vi intervenga l'azione dell'ossigeno, e

vi sia presente un eccesso di calcare: chè allora esso si trasforma in una sostanza alla quale Thenard dà il nome di acido perfumico, che è quello stadio di costituzione chimica dal quale la sostanza passa poi e si converte in acido azotico, il quale rappresenta l'ultimo termine di ossigenazione.

Circa alla materia nera, la più complessa di quelle che hanno origine nel concime, per la propria insolubilità torna assai convenevole alle terre sabbiose, giacchè essa non assorbe l'ossigeno e non fornisce alla vegetazione degli azotati altro che con estrema lentezza.

Le importantissime osservazioni del Thenard, delle quali nel presente articolo abbiamo recato un largo compendio, pare a noi, come già l'abbiamo annunziato, diano una prova inconfutabile della equità che trovasi nelle ragioni di coloro che preferiscono i concimi fermentati ai freschi. E queste ragioni poi verrebbero eziandio confermate dalle seguenti riflessioni.

Se il lettore ha osservato e letto con qualche attenzione l'articolo di quest'Opera intitolato: *L'ammoniaca nella vegetazione*, è probabile che rammenti come noi propugnassimo colà una specie di teoria novella sul modo col quale l'azoto si assimila alla vegetazione. Ivi facevamo osservare, come l'ammoniaca non tornasse utile alle piante altro che prendendo la via delle foglie, giacchè, se prende quella delle radici, riesce invece veleno; ma nello stesso tempo, tenendo conto della proprietà che possiede il terreno aratorio di condensarla ne' suoi pori, pensavamo che l'azoto rimanente dei concimi, e che si fosse tradotto in ammoniaca, dovea, sotto l'influenza dei pori, trasformarsi a poco a poco in acido azotico, il quale poi allora potea assimilarsi alla vegetazione internandovisi col mezzo delle spugnole delle radici. Ed a noi parea che contro queste idee non si potesse obbiettare, dal momento che si sapeva che gli azotati sono forse gli unici fra i composti chimici di cui si sia riconosciuta l'utilità assoluta per la vita vegetale e che sfuggano alla facoltà assorbente del terreno. Ond'è che pare doversi spiegare l'azione dei concimi sulla pianta dividendola in due stadii, nel primo dei quali fornirebbero ammoniaca alle foglie, nel secondo, conversi in acido azotico, verrebbero assorbiti mediante gli organi sotterranei.

Ma il Thenard ci insegna che le materie azotate, le quali costituiscono una delle sostanze immediate più vantaggiose al ciclo della vita vegetativa, non riescono utili pei vegetali altro che passando per le metamorfosi da esso indicate, e nello stesso tempo ci prova che tali trasformazioni non hanno luogo se non che alla condizione che la fermentazione si compia in grandi masse, nelle quali la stessa fermentazione si conserva costante perchè la temperatura non si alza e non si abbassa per alterazioni che possano avvenire nel mezzo ambiente; ond'è che da tutto questo è giuocoforza concludere che l'uso del concime fresco non è lodevole.

Se poi si prende a considerare la cosa sotto l'aspetto economico, si ha la conferma della sentenza poc'anzi accennata. Perchè ben s'intenda questa ragione, facciamo un caso pratico: suppongasi che un agricoltore per ingrassare un ettaro di terreno impieghi nella compera di letame 200 lire, e ne ritragga, dopo così lauta concimazione, 20 ettolitri di frumento o 1800 chil. Se la terra, senza ricevere concime, avesse avuta la fertilità iniziale capace di produrne solamente la metà o 10 ettolitri, dal di più del raccolto venduto a 22 lire l'ettolitro ne ritrarrà la propria spesa ed il frutto del capitale impiegato o lire 220. In tal condizione di cose, l'agricoltore lavorerà con profitto. Ma, perchè ciò avvenga, fa d'uopo che il concime comperato operi nel volgere di una stagione agraria.

Se, all'incontro, il concime fosse fresco, e non producesse altro che nel volgere di tre annate, dando altre piante che equivalessero a 3330 chil. di frumento, allora il frutto ed il capitale non potranno essere incassati altro che nel volgere di tre anni, in ognuno dei quali si avranno 70 lire di capitale, ed il loro rispettivo frutto non equivarrà che a lire 9,50 ripartite in tre anni, la qual cosa porta appena 1,5 per 100.

Se pertanto si debba comperare concime, e questo si vuole agisca con prontezza, per rimborsarsi del capitale e del frutto, bisogna attenersi immancabilmente al concime fermentato.

Ma il precetto *ne quid nimis* non è mai tanto vero, come lo è in agricoltura. Certamente ad un letame lasciato fermentare troppo lungamente e passato a quello stadio ultimo di metamorfosi al quale gli agricoltori danno il nome di *burro nero*, perchè tagliasi col coltello colla stessa facilità con cui taglierebbesi il burro e ne possiede l'omogeneità, che fu mal conservato e perdette molta parte attiva propizia alla vegetazione, sarebbe da preferire il recente, e le cifre dateci dal Woelcker sono là per dimostrarlo; come pure non è male di prescegliere il concime fresco quando l'agricoltore si trovi alle prese con un terreno troppo tenace, chè allora se ne correggono, con esso concime, i difetti; ma generalmente sta verissima l'asserzione dei pratici, e la scienza, dopo i lavori di Thenard, può dire di essersi messa sulla strada per ispiegare le ragioni per cui gli agricoltori pratici preferiscono il letame invecchiato al prodotto da poco tempo. La qual cosa ci insegna che non bisogna mai correre di troppo nel condannare talune pratiche sanzionate dall'uso dei secoli, se prima non si posseggono dati positivi e ragioni incontestabili che ne dimostrino l'erroneità. Ed io vorrei che i chimici agronomi, e tutti coloro che nutrono il desiderio di rendere l'agricoltura un'industria avente qual base i principii incontestati della scienza,

Digitized by Google

si persuadessero che da un solo fatto isolato non è possibile dedurre conseguenze le quali non siano arrischiate e per conseguenza capaci, più che di far progredire, di far cadere invece il disprezzo sopra quello che la scienza realmente ci insegna. Infatti non è oggi dimostrato che un concime fermentato non contiene più gli stessi elementi nell'egual dose, e disposti nello stesso ordine molecolare come si trovavano allorquando non aveano subita l'alterazione accennata? E nello spostarsi della simmetria delle molecole, non vidersi formati dei corpi novelli, che spiegano un'azione ben diversa sui componenti il terreno, subiscono in altra maniera l'azione dell'atmosfera, e sono capaci di assimilarsi all'organismo vegetale, prendendo altre vie?

Ripetiamolo: da una semplice esperienza dedurre leggi generali e canoni assoluti sulla coltivazione, è erroneo: basta notarli diligentemente, osservarli con grande accuratezza, tener d'occhio le circostanze dalle quali sono accompagnati, esaminare i composti che ne nascono; ed allorquando la scienza tiene nelle mani le fila dei fatti medesimi, potrà con sicurezza pronunziare la sentenza, che, non trovata in contraddizione con altri fatti, verrà accettata quale una norma ed un beneficio. Ma si guardi bene dal voler trarre troppo larghe conseguenze da un fatto isolato e non legato con altri; poichè, se taluno giunge a dimostrare l'erroneità della conseguenza, tutto un edificio pericola, ed un sistema cade nel disprezzo e nella dimenticanza.

Dobbiamo tuttavia confessare che l'uso dei concimi fermentati presenta però anch'esso i suoi inconvenienti, il maggiore dei quali è certamente quello della grande quantità di materia utile che si perde per questo: tuttavia ad una gran parte di questo inconveniente, il quale per se medesimo è gravissimo, si può mettere un freno, conservando con diligenza i letami medesimi.

I processi migliori per conservare i concimi ed opporsi possibilmente alla maggior parte delle perdite da noi accusate nel cominciare del presente articolo si possono ridurre a tre principali: 1° ammassarli in buche apposite; ovvero, 2° disporli in pile sopra piattaforme; o finalmente, 3° accumularli per qualche tempo nelle stalle. Noi descriveremo con alcune avvertenze questi tre processi, e discuteremo quale è quello che meglio conviene.

Il primo consiste nel gettare il letame, appena estratto dalla stalla, in fosse scavate appositamente, oppure formatesi naturalmente in prossimità delle stalle, ed ivi lasciarlo lungamente, cioè fino a tanto che venga il tempo opportuno da doverlo condurre nei campi che si vogliono ingrassare. Questo è il metodo meno razionale che si conosca, e presenta dei gravissimi inconvenienti, il primo dei quali è certamente quello di cui andiamo a discorrere. O il fondo della fossa è permeabile allo scolo, ed allora avvi l'inconveniente che lo scolo va tutto disperso, a detrimento del podere cui dovrebbe essere amministrato, e fors'anco a danno della salute degli abitanti del fondo stesso e del bestiame che quivi è mantenuto; giacchè le acque sucide che si infiltrano possono trovare uno strato di sabbia e per quello, senza alterarsi, giungere a mescolarsi coll'acqua del pozzo con cui si dissetano ed uomini ed animali. Ovverossia il fondo della buca è impermeabile, ed allora si ha un inconveniente gravissimo, che è quello di vedere lo scolo tutto raccogliersi al fondo, ed ivi mantenere la massa eccessivamente umida, umidità che viene ordinariamente aumentata dalle pioggie che cadono sul letame, non essendo le buche difese giammai da questo agente atmosferico. Da tutto ciò, nessuna omogeneità nella fermentazione, e la diversità negli strati; quelli che sovrastano, asciutti, ed in essi la paglia non alterata; quelli di sotto, troppo umidi e, mancandovi l'aria, facilmente anche ammuffiti: e se la muffa compare in un letame, è grave, anzi gravissimo danno; fra noi i pratici non acquisterebbero concime ammuffito, per quanto lo si esibisse a buon prezzo. Finora, per quel che ci è noto, non può dirsi quale sia la ragione scientifica per la quale il concime ammuffito viene rifiutato dagli agricoltori; una ragione ci deve essere, e vi sarà certamente anche nella scienza, ma nessuno degli studiosi se ne è occupato. Ricordo a questo proposito un fatto che forse non sarà fuor di proposito. Dovendosi far la consegna di un podere ad un fittaiuolo, questi si rifiutava ostinatamente di ricevere il letame perchè ammuffito. Il locatore del podere instava affinchè il fittaiuolo cedesse alle sue insistenze, e credette opportuno di rivolgersi all'autorità dello scrivente per persuadernelo. Prima di assumersi tale impegno, chi scrive volle consultare gli scienziati più celebri in fatto di agronomia, ma vide asserto il fatto da tutti, nessuno che ne desse una ragione. Allora pensò di rivolgersi ad alcuni agronomi pratici di grande levatura, per cerziorarsi se veramente l'accusa che si fa al concime ammuffito derivasse da tristi effetti da loro osservati. Ciascheduno di coloro che vennero consultati rispose affermativamente; per cui, non trovando egli ragioni scientifiche da appoggiare l'innocuità dei concimi ammuffiti, e da altro lato sentendo l'accusa lanciata contro i medesimi da agricoltori pratici e coscienziosi, che avevano per un lungo volgere d'anni esercitata l'industria agricola con moltissimo onore, non potè pronunziare un giudizio, e declinò l'onore d'intervenire in una contesa che con ragioni scientifiche non poteva essere pacificata.

Per togliere questi inconvenienti, l'Heuzé a Grand-Jouan aveva fatto costruire una buca da concime, che merita, per la sua razionalità, essere descritta.

Digitized by Google

Questa fossa era da tre lati guernita da un muricciuolo costruito con pietre ardesiache a sfogliettate, sostenuto esternamente da un arginello di terra. Il fondo era costituito da un'argilla tenacissima, con sassi che formavano una specie di battuto, ed era inclinato da 0m,03 a 0m,04 ad ogni metro di lunghezza.

La maggiore inclinazione del fondo era verso il lato dove scolavano i liquidi, i quali poi, per via di un canaletto, andavano a raccogliersi in un pozzo rimanente al di fuori della buca. Su questo pozzo stava un coperchio formato da grosse travi aventi nel centro un vano, pel quale poteva passare una tromba idraulica, che valeva per esportare il succo di letame.

La disposizione presa in questo caso toglie gl'inconvenienti gravissimi che abbiamo accennati, e di più osta a che si introduca nell'interno dell'aria, la quale può benissimo o troppo sollecitare la fermentazione, od anche, se il letame si scalda eccessivamente, cagionare un incendio. Gli arginelli laterali fanno che l'aria non possa formare dalla base al piano superiore della massa una corrente continua, la quale essiccherebbe troppo il concime ed esporterebbe seco una quantità ingente di materiali utili, particolarmente azotati; ed è facile riconoscere la ragione per cui accadrebbe uno sperpero così fatto: l'interno della massa in fermentazione non ha giammai una temperatura inferiore a 35 o 40°, mentre l'esterno tocca parecchie volte lo 0°, od, al più, ascende a 25°. In tal condizione di cose, l'aria che trovasi nelle interne viscere della massa è assai più leggera dell'aria esterna, perciò tende continuamente ad ascendere, e se trova ai lati dell'aria fredda che possa sostituirla, l'ascensione avviene con maggiore impetuosità.

Moll e Schattenmann costruirono delle buche da letame aventi quasi eguali disposizioni, o solamente ne differivano per avere collocato il serbatoio dello scolo al centro, la qual cosa torna molto utile per irrorare di tanto in tanto la massa con il prodotto che nel pozzo si raccoglie. Poichè, fa d'uopo avvertirlo, chi lascia disperdere lo scolo, come pur troppo fanno la maggior parte delle famiglie coloniche dei nostri paesi, permette che, a proprio detrimento, vada perduta la miglior porzione del concime medesimo.

Il lettore potrà facilmente convincersene osservando le analisi che del succo di letame ha date il Ville, e meglio ancora da quella che si ritrae dai lavori chimici più completi del Wolff.

E perchè ben se ne persuada, ci sia concesso di mettere di fronte la composizione del succo, già da noi riportata, e quella del fieno e del frumentone che ci dà lo stesso chimico analista.

I seguenti prodotti contengono in 1000 parti:

	Succo di letame	Fieno di prato	Frumentone o grano turco in semi
Acqua	982	144	136
Azoto	1,5	13,1	16
Potassa . . .	4,9	17,1	3,3
Soda	1,0	4,7	0,2
Magnesia . . .	0,4	3,3	1,8
Calce	0,3	7,7	0,3
Acido fosforico .	0,1	4,1	5,5
— solforico .	0,7	3,4	0,4
— silicico . .	0,2	19,7	0,4

Questi numeri bastano a dimostrare che per conseguire 1000 chil. di fieno basta irrorare il prato con 8700 litri di succo, e che la medesima quantità di liquido potrebbe somministrare circa 800 chil. di semi di granturco. Da quello che noi dicemmo allorchè si parlò delle perdite alle quali va incontro il concime, si vedrà quanto sia facile che da una massa sgorghi quella quantità che abbiamo accennato di succo, e fors'anco il doppio, il triplo, e più ancora.

Ma tornando al proposito della conservazione dei concimi, diremo che il collocare il serbatoio al centro è forse un difetto, giacchè, se da un lato permette più facile la lavorazione, dall'altro poi rende molto più difficile il trasporto, allorquando si voglia togliere l'eccesso di scolo, non potendovisi avvicinare coi veicoli, e da altro lato, bisogna star molto in guardia che non cadano nel pozzetto paglie ed altre sostanze solide estranee, le quali facilmente vanno ad ostruire i condotti e rendono inservibili le pompe che per il maggior numero di poderi servono a trarre il succo dal pozzetto o per trasportarlo sui campi, o per irrorare di tanto in tanto la massa.

Affinchè le buche del concime, che sono munite di un pozzetto da scolo, non lascino nulla da desiderare, bisogna ancora che la loro capacità sia in relazione colla quantità di concime che si produce sul podere, e si trovino in condizione da potervi accedere liberamente con carri o con birocci, abbiano il fondo ben solido ed impermeabile, e la loro pendenza sia tale, che gli animali che traggono dietro a sè i veicoli di trasporto possano discendervi e risalirne senza correre nessun pericolo.

Allorquando si disponga nelle buche il concime avendo la precauzione di stenderlo bene a strati e calcarlo con energia, la fermentazione accade con molta regolarità e lentezza e le perdite sono quasi insignificanti. Caso però che, o per la stagione troppo calda ed asciutta il concime si dissecchi, ovvero cominci a presentare delle muffe, non bisogna dimenticare di irrorarlo con diligenza una o due volte la settimana, chè in tal maniera si evitano questi gravi inconvenienti.

Schattenmann, vedendo la grande quantità di ammoniaca la quale andava perduta allorchè il concime

Digitized by Google

fermentava con violenza e celerità, pensò d'irrorarlo col succo, nel quale scioglieva del solfato di ferro, con cui saturava l'ammoniaca, convertendola in solfato ammoniacale. Questa pratica è lodata assai da tutti indistintamente gli scrittori di cose agronomiche, ma io dubito grandemente della sua convenienza, giacchè possiede qualche difetto.

Al dire del suo inventore, dal concime irrorato con una soluzione di solfato di ferro che segni 2° all'areometro non emana il minimo odore disgustoso, le acque che ne scolano si mostrano immediatamente di reazione alcalina.

Se non che fa d'uopo anzitutto osservare di non introdurre, come con molta acutezza lo faceva osservare il Boussingault, un eccesso di solfato di ferro, il quale colla sua presenza potrebbe recare nocumento alle piante: e da altra parte giova ancora notare un altro fatto, che è il seguente: il solfato di ferro possiede, sebbene debolmente, delle proprietà antisettiche, per cui allora si ignora se la fermentazione accada così regolarmente come si crederebbe opportuno.

Oggidì poi, in cui le osservazioni del Thenard hanno potuto dimostrare come avvengano tante e tante metamorfosi nelle masse di concime che fermentano, e quale importanza posseggano tali prodotti per giungere a nutrire le piante, resterebbe da considerarsi se nella massa si formino egualmente il glucosio azotato, l'acido fumico ed il perfumico, come accade allorquando il concime fermenta senza che sia presente il sale di ferro; starebbe a vedersi ancora se la potassa e la soda, che allora si cangiano certamente in solfati, abbiano eguale influenza sulle piante e siano assorbite dallo strato coltivabile con quella facilità con cui sono trattenute sotto la forma di carbonato, e finalmente se l'acido fosforico, che sotto alla influenza dei prodotti della fermentazione si converte in sale solubile, del che abbiamo una prova dalle osservazioni del Ville e del Wolff, non si cangi in fosfato di ferro insolubile e refrattario ai reagenti, molto più di quello che non sia il fosfato di calce. Ben è vero che in seno al terreno i fosfati, al dire del Dehérain, si cangiano tutti in fosfato di allumina, ma allora noi domanderemo: è possibile che tale reazione avvenga eziandio allorquando l'acido fosforico sia maritato con il sesquiossido di ferro? È vero altresì che l'Hellriegel vide crescere e prosperare le piante che vegetavano in soluzioni nelle quali stava sospeso un precipitato di fosfato di ferro, e bastò che egli tenesse in agitazione le soluzioni in maniera che il fosfato di ferro andasse in parte a posarsi sopra le radici, perchè colla forza assimilatrice posseduta da questi organi potesse farsi strada; ma le stesse condizioni si avvererebbero nel terreno, e le radici potranno giungere colla stessa facilità a toccare il fosfato di ferro insolubile, come vi giungevano allorquando il precipitato insolubile potea liberamente nuotare nel liquido?

Noi facciamo tali riflessioni per la ragione che, prima di abbracciare un partito sopra questo argomento, sta bene domandare se poi l'agricoltore che adotta un sistema si metta nelle migliori condizioni possibili per la vegetazione cui amministra il proprio concime. Aggiungiamo ancora un'altra osservazione. Il solfato di ferro è un sale alquanto costoso; Schattenmann, che era a capo di un'officina di prodotti chimici, potea benissimo adottare l'uso del solfato di ferro, che in quelle fabbriche rimane ordinariamente quale materia inerte, e può aversi a bassissimo prezzo; ma non tutti coloro che esercitano l'agricoltura sono nelle eguali condizioni.

Lo stesso Schattenmann consigliava eziandio l'uso dell'acido solforico diluito; da un lato a noi pare assai migliore l'uso di questo reagente, poichè non introduce giammai nel concime un corpo estraneo, e forse inutile, come è il ferro ossidato, il quale poca o nessuna influenza benefica spiega sulla vegetazione; ma bisogna però notare che l'uso di questa sostanza è, per molte ragioni, pericolosa non poco, anzitutto perchè pel trasporto bisogna comperarlo al massimo grado di concentrazione che possiede in commercio, cioè ad una densità tale che segni 66° all'areometro di Baumé; in tal caso ognun sa quanto sia corrosivo, nè pur troppo sono rari i casi di avvelenamento fortuito, o doloso, accaduti con tale reagente, cosicchè è sempre imprudentissima cosa lo affidarlo a mani inesperte ed a persone ignoranti, come sono i contadini; in secondo luogo, anche allorquando sia diluito in grande quantità di liquido può tornare dannoso. Se uno spruzzo di acido solforico diluito cade sulle vesti, e non abbiasi l'avvertenza di lavarle subito, oltre al colore, a poco a poco soffre anche la fibra, che finisce collo stracciarsi là dove cadde l'acido; se prende poi la persona, può tornare pericolosissimo, specialmente se penetri negli occhi, mettendo anche in tal caso in pericolo la vista.

Tutte queste sono ragioni fortissime per escludere assolutamente l'uso dell'acido solforico nella conservazione dei concimi.

Altri suggeriscono l'uso del gesso. Si sa che il gesso è una combinazione di acido solforico e di calce, quasi del tutto insolubile, ma che trattato con una certa quantità di carbonato di ammoniaca, purchè la soluzione del medesimo sia ad un determinato grado di concentrazione, si ha lo scambio dei componenti, formandosi da un lato del carbonato di calce e dall'altro del solfato di ammoniaca: il primo è quasi totalmente insolubile, il secondo non è volatile; ne viene la conseguenza che così si reca utile al terreno aggiungendovi del carbonato di calce che non è mai inutile, e del solfato di ammoniaca che non va disperso.

Il modo di preservare il concime coll'aiuto del gesso è di uso facilissimo nella pratica. Allorchè il concime stesso fu estratto dalla stalla e disposto a strati, vi si spande sopra del gesso nella proporzione di 25 chilogrammi per ogni due metri cubici allo incirca.

In alcuni paesi, e particolarmente nella Svizzera, suolsi migliorare le facoltà del concime aggiungendovi del sal comune. Si mescola il sale con terra e si spande il tutto sopra il concime. Guglielmo di Fellemberg asserisce che il concime così conservato opera sui terreni silicei con tanta energia, come fa il concime medicato col gesso nei terreni argillosi. Dove però l'azione del sale si fa vedere veramente proficua è nel succo di letame che va a scolare nei pozzetti. Raccontasi che un contadino sorpreso in contrabbando, e volendo nascondere un sacco di sale, lo gettasse nel pozzetto in cui va a raccogliersi il succo di letame, dove certamente i finanzieri non andarono a farne la ricerca. Temendo poi di avere, quasi direi, avvelenato il ciccio, non ne spandeva che pochissimo nelle sue praterie; ma quale non fu la sua sorpresa allorquando osservò che l'erba, dove veniva amministrato quel succo, era verde e fiorentissima, e che a questa davano la preferenza gli animali che pascolavano sul prato? Ripetendo la esperienza con egual successo, la propagò fra i suoi vicini, ed oggidì nella Svizzera stessa si vende un sale manifatturato, che si destina a tal uopo, sotto il nome di sale-ingrasso (*dung-salz*).

Il miglior metodo però per conservare il concime nelle buche è quello di disporlo a strati alternandolo con della terra, e possibilmente mescolata con un poco di calce. Quest'ultima sostanza, mescolata in dose esigua al concime, invece di sollecitarne la fermentazione, come lo ha osservato il Payen, ne ritarda grandemente la decomposizione e serba lungamente intatto l'azoto. Di più, ben presto ci faremo ragione del perchè la terra mista ad un po' di calce riesce utilissima, se rifletteremo come durante la fermentazione si formino que' prodotti così bene descritti dal Thenard, i quali si rendono sempre meglio efficaci se possono riunirsi alla calce. D'altronde poi la terra, per le sue proprietà assorbenti, conserva l'ammoniaca che si svilupperebbe, non che i sali che altrimenti scolerebbero nel succo. Lo scrittore del presente articolo può di propria scienza asserire che i concimi misti alla terra si mostrano costantemente assai più ricchi di azotati di quello che non appariscano i concimi lasciati fermentare senza mistura, la qual cosa ci rivelerebbe che la fermentazione è avvenuta regolarmente, e si è giunti ad ottenere quell'ultimo stadio in cui i concimi riescono maggiormente efficaci.

L'uso delle buche per ricevervi il concime ha i suoi inconvenienti, come già lo abbiamo accennato, il principale dei quali è certamente quello di non potersi caricare colla stessa facilità, onde è che la maggior parte degli agronomi preferiscono invece di disporli in piatteforme, le quali rendono più accessibile la massa e più facile il caricamento nei veicoli che servono a trasportarlo sui campi. Matteo di Dombasle è quello che diede le migliori istruzioni per conservare il concime a questa maniera.

Consistono le piatteforme in ispazii quasi piani, e che stanno a livello del terreno, sul quale si praticò un selciato di piccoli ciottoli ben aderenti gli uni agli altri in grazia di un cemento, che, potendolo, deve essere idraulico.

Questo però, qualora il piano sia permeabile; perchè se il fondo fosse argilloso, allora basta battere ben bene il terreno, dandogli una forma leggermente convessa, o, come dicesi comunemente, a schiena d'asino, onde evitare che le orine non si soffermino lungamente al piede della massa. Tutto attorno alla piattaforma gira un piccolo fossatello, nel quale va a raccogliersi lo scolo, che è condotto per mezzo di esso nel pozzetto, che rimane dal lato più depresso, ed è munito di una tromba. Attorno al fossatello si è praticato, colla terra stessa con cui fu scavato, un arginello che si oppone allo spandersi del liquido, qualora fosse in eccesso, nello stesso tempo che vieta ad acque estranee di venirsi a mescolare col succo.

Preparato così convenientemente il terreno, vi si conduce il concime, appena esce dalla stalla, e si ha la precauzione di disporlo a strati, guardando bene di mescolare assieme tutti i prodotti, particolarmente se provengono da animali appartenenti a specie diverse.

Qualora la massa abbia attinta l'altezza di circa due metri, e sia così ben disposta da avere i proprii lati perpendicolari, è buona cosa ricoprirla di uno strato di terra, o di ripuliture di fossi, dando a questo un'altezza di 25 a 30 centimetri. Questa copertura presenta i seguenti vantaggi: 1° col proprio peso fa che il concime meglio si addensi, e così si perda la maggior parte dell'aria che rimarrebbevi entro; 2° condensa i vapori ammoniacali, che altrimenti andrebbero perduti nell'atmosfera, e 3° finalmente si oppone a che il calore che emana dal sole, se troppo forte, non disturbi la fermentazione e non asciughi troppo la massa, sollecitando l'evaporazione. Inoltre questo metodo ovvia al danno che recano alla massa i volatili del cortile, che vanno continuamente a rasparci dentro per trovarvi gl'insetti e pascersene. Mantenendo in tal maniera il concime, ed irrorandolo di tanto in tanto col succo che emana da esso, si ottiene una invidiabile omogeneità. Se non che questo metodo, tanto vantaggioso dal lato scientifico, presenta però il grave inconveniente dal lato economico, di dover tenere a

Digitized by Google

disposizione continuamente un uomo che si occupi quasi esclusivamente di questa faccenda, il che suppone già nel fondo una estensione la quale non è certo della maggior parte dei poderi italiani, dappoichè le cure di disporre il concime a strati, di bagnarlo e di spanderlo equamente ad intervalli non rari, portano seco molta perdita di tempo. E se tali precauzioni non si usano, si corre il pericolo che il concime si asciughi troppo ed ammuffisca. Abbiamo già fatto osservare che l'ammuffire del concime lo deprezza non poco, anzi il concime stesso ammuffito agli occhi degli agricoltori non ha quasi nessun pregio.

In alcuni paesi suolsi invece conservare lungo tempo il concime nelle stalle. È particolarmente nel Belgio che si si attiene a questo metodo, e gli agronomi di quel paese se ne lodano moltissimo, particolarmente perchè la produzione del concime, a parità di circostanze, riesce assai maggiore. Il Dombasle assevera che qualche volta ne ottenne una doppia quantità.

Ecco in qual maniera si procede: gli animali stanno sopra un piano leggermente inclinato, della larghezza di circa tre metri: dinanzi ai medesimi sta un corridojo assai largo e ben selciato, dal quale si dispongono i foraggi che si apprestano agli animali. Posteriormente a questi avvi uno spazio di otto o dieci metri, leggermente concavo nel senso del suo asse. È in codesto spazio che si raccolgono le orine e si depone il concime che raccogliesi al di sotto dei produttori: quivi il concime fermenta facilmente, e con estrema regolarità, perchè le intemperie non vengono ad influirvi: e siccome per mettere in pratica tal metodo non bisogna essere avari di lettiera, non avvi tema che il concime sia troppo umido, mentre la massa è abbastanza bagnata da non temere secchezza. La fermentazione è lenta, nè va perduta traccia di azoto.

Questo metodo risparmia molta fatica e molto lavoro, giacchè non raccogliesi il concime altro che allorquando fa d'uopo amministrarlo ai terreni; ma, ad onta di questi vantaggi, si incontrano gravissimi inconvenienti, il primo dei quali è di dover avere delle stalle spaziosissime; e da altra parte, come lo fece acutamente osservare il Boussingault, durante la fermentazione il concime emana molto calore, e se le stalle si tengono chiuse, come accade particolarmente nell'inverno, la temperatura degli ambienti può elevarsi cotanto da renderne l'abitazione assai fastidiosa agli uomini ed agli animali, e fors'anco origine di gravi malattie, poichè non impunemente l'organismo affronta con pochi istanti di intervallo un così rapido cangiamento di temperatura, se si fa uscire un animale, od esce un uomo anche per pochi minuti dal locale tanto caldo.

Gl'Inglesi usano di un metodo che ha qualche analogia con quello che fu antecedentemente descritto, ma che per le sue modificazioni merita di essere descritto. In molte stalle inglesi ogni capo di bestiame tiene la sua celletta speciale, dove si muove con tutta libertà. Un truogolo, che col mezzo di un martinetto si può alzare od abbassare a volontà, accoglie il foraggio, e di mano in mano che il concime si produce, si lascia sotto all'animale coprendolo con paglia fresca, e di tanto in tanto mescolandovi della terra argillosa. Al dire di molti agronomi forestieri, è un metodo eccellente, e gli Inglesi se ne lodano assai. Tuttavia a la spesa di dover costruire cellette apposite, e la facilità che, soggiornando continuamente l'animale sopra uno strato di concime, prenda qualche malanno, e particolarmente i piedi del medesimo ne soffrano, fa sì che tornerà assai difficile sia questo metodo adottato ed abbia sugli altri la preferenza.

I metodi pertanto di conservare il concime in buche od in piatteforme saranno sempre i preferiti nelle nostre campagne; ma perchè si possa adottare uno di questi due metodi con sicurezza, bisogna che si sappia quali dimensioni dare alla piattaforma ed alla buca, e nell'un caso o nell'altro al pozzetto dello scolo.

Nel farci a descrivere il metodo di valutare preventivamente il concime che si può ritrarre da una stalla, non andremo a cercare e discutere le cifre che si sono date dagli agricoltori di mezzo secolo indietro, ma ci contenteremo di accennare ai principali ed ai più moderni, accennando a quelli che ci presentano i risultati più conformi all'esperienza.

Tutti quanti questi metodi per calcolare la quantità di concime che si può ritrarre da una stalla di bestiame hanno qual base il fatto di moltiplicare per un certo numero, che varia a norma degli autori, la quantità in peso dei foraggi e delle lettiere che vengono ogni giorno amministrate; taluno però raggiunse lo stesso fine prendendo qual base l'osservazione diretta del rapporto fra il peso degli alimenti e delle lettiere introdotte nelle stalle ed il peso del concime che ne usciva per conseguenza.

Naturalmente i moltiplicatori proposti dai varii autori non rappresentano giammai una cifra costante. Ognuno prese qual punto di partenza l'osservazione dei fatti; ma siccome questi non avvengono giammai nelle identiche condizioni, così ne conseguirono anche conclusioni molto disparate. Infatti, in un podere dove il bestiame fosse sottoposto alla stabulazione permanente devesi conseguire maggior copia di concime che non se ne abbia laddove lo stesso bestiame pascolasse all'aria aperta per qualche tempo dell'annata. Di più, le varie specie di animali che sono nutriti sopra un podere non danno delle quantità proporzionalmente eguali di concime. Perciò, allorquando si tratti di adottare un metodo per valu-

Digitized by Google

tare la quantità di concime che si può ottenere, fa d'uopo preoccuparsi delle condizioni nelle quali il metodo fu fissato.

Tre sono i metodi principali ai quali si attiene nel fare il preventivo della quantità di concime che si può ottenere, uno dei quali dovuto al Thaer e consigliato dal Boussingault; l'altro suggerito dallo Schwertz; il terzo finalmente, che è più razionale di tutti e basato sopra le cognizioni ultime acquistate dalla scienza a pro dell'agronomia, devesi all'Heuzé. Noi li esporremmo compendiosamente tutti e tre, per passare poi a discutere un ultimo punto, che è la quantità di concime desiderata da ogni specie di pianta agricola.

Il primo metodo consiste nel trasformare in fieno, giusta gli equivalenti nutritivi, gli alimenti consumati dal bestiame, di aggiungere ad esso quello della lettiera, e moltiplicare il tutto pel numero 2,3. Il Boussingault riduce questo numero al due tondo.

Molti agronomi hanno adottato questo metodo, e l'applicano ad ogni materia alimentare considerata perfettamente asciutta. Se non che questa condizione di *perfettamente asciutta* può dar luogo ad un grave malinteso. Molti ritengono il fieno comune ed impassito come asciutto totalmente; ma se si mette questo in istufa a 100°, esso perde dal 14 al 15 per 100 di acqua. La paglia anch'essa subisce in tale condizione una perdita del 10 per 100.

Ecco un esempio di un calcolo in cui il fieno comune è considerato come se fosse perfettamente asciutto, ed al quale si riferiscono le quantità equivalenti degli altri alimenti:

Foraggi, lettiera entrati durante un'annata nelle stalle, scuderie e porcili di Bechelbrunn.

	Quintali metrici	Equiv. a fieno
Fieno, guaime e trifoglio impassito	2897	2798
Avena	153	241
Piselli	4,5	15
Crusca	5,5	9
Patate	394	114
Barbabietole campestri . . .	654	119
		2897
Paglia		422
Totale		3319

Moltiplicando questa somma per 2 si hanno concime quintali metrici 6638; ma se si tenesse conto della umidità del fieno, che si calcola di 15 per 100, i 2897 q. m. diverrebbero 2462, ed i 422 q. m. di paglia si ridurrebbero a 379, ed allora pel concime non avremmo altro che 5642.

Riferiamo ancora un altro esempio, in cui le sostanze alimentari non sono calcolate come fieno, giusta gli equivalenti alimentari, ma vengono considerate come assolutamente asciutte, tolto il fieno, al quale si lascia il 15 per 100 di umidità, e la paglia e le focaccie nelle quali se ne suppone 10 per 100:

Alimento e lettiera apprestati ad una vacca in stabulazione permanente, per un anno, a Bechelbrunn.

Patate	chil. 2745	contenenti	materia secca chil.	769
Trifoglio verde	» 5140	»	»	1131
Barbabietole	» 1800	»	»	234
Paglia trinciata.	» 180	»	»	180
Fieno e guaime.	» 2364	»	»	2364
Focaccia di colza	» 90	»	»	90
Paglia per lettiera.	» 912	»	»	912
				5680

Raddoppiando questa somma, si avrebbero 11,360 chilogr. di concime, o 10,440 sottraendo da essa l'acqua esistente nella focaccia, nel fieno e nella paglia.

Quest'ultimo metodo è così facile come il precedente, ma rimane da vedersi entro quai limiti variino i risultati. Che cosa diverrebbero infatti gli 11,360 chilogr. di letame, se la lettiera e gli alimenti che l'hanno prodotto fossero considerati nel loro stato normale? — Adottando gli equivalenti proposti dal Boussingault, invece del numero più sopra accennato, si avrebbe 12,988, con un eccesso di 1628 chilogr. che equivale ad un settimo.

Il metodo di Schwertz, molto apprezzato da parecchi agronomi, ha qual base fondamentale certe considerazioni le quali ammettono che

Digitized by Google

100	parti secche	di fieno.	producano	175	parti di concime
100	»	di paglia	»	175	»
21	»	di trifoglio verde	»	36	»
28	»	di patate	»	49	»
10	»	di barbabietole	»	21	»
13	»	di carote	»	23	»
10	»	di rape	»	17	»
100	»	di paglia da letto	»	200	»

Vediamo, giusta questi dati, quale è la quantità di letame che si conseguirebbe dalla vacca presa come campione col metodo sopra esposto:

		Sostanze consumate	Concime prodotto
Patate.	chil.	2745	1345
Trifoglio verde . .	»	5140	1850
Barbabietole	»	1800	378
Paglia trinciata . .	»	180	315
Fieno e guaime . .	»	2364	4137
Paglia da letto . .	»	912	1824
			9849

Attenendoci ad uno di questi tre metodi per calcolare la quantità di concime che si consegue da un capo di bestiame, noi abbiamo anco tre cifre differenti, cioè:

Col metodo di Thaer	12,988
» di essiccazione . . .	11,360
» di Schwertz	9,849

Quest'ultima cifra dovrebbesi elevare d'alquanto, giacchè non vi entra il panello: tuttavia, in qualsiasi caso, è cosa degna d'osservazione che il metodo per essiccazione rappresenta la media degli altri due.

L'Heuzé, convinto che il metodo di Schwertz, come quello degli altri autori da noi citati, conduce a risultati non del tutto precisi, pensò che prima d'ogni cosa era d'uopo di adottare dei moltiplicatori per ciascheduna specie di animali, e per il servizio a cui ciaschedun capo viene destinato. E diffatti, se tutti i capi di bestiame fossero egualmente organizzati, se tutti gli alimenti che ingeriscono ed i liquidi dei quali si dissetano fossero nella stessa quantità e della medesima qualità, e finalmente se essi fossero nutriti nella stalla ad un solo scopo, potrebbesi ammettere uno stesso moltiplicatore; ma quando si nutrono animali pei lavori, ed altri per ritrarne carne, latte o lana, e si rifletta che ad ognuna di queste categorie apprestansi alimenti diversi, è necessario ammettere che siavi bisogno di cangiare le cifre dei moltiplicatori. Dopo vent'anni di studii e di osservazioni, l'Heuzé è giunto a stabilire come invariabili le seguenti cifre:

Moltiplicatori pei cavalli	1,30
» buoi da lavoro . .	1,50
» vacche.	2,30
» maiali	2,50
» pecore.	1,20
Media	1,80

Ed ecco ora come lo stesso agronomo applica questi numeri, e su qual principio egli si fonda.

« Ridurre allo stato di siccità il foraggio e la lettiera, qualunque siasi la natura di questi, e moltiplicarne il risultato per una delle cifre sopra esposte ».

Per ridurre gli alimenti e la lettiera allo stato di siccità bisogna moltiplicare il peso delle sostanze alimentari consumate e della paglia messa in opera, per la quantità di materie secche che contengono queste sostanze.

Se si chiama a la quantità di foraggio o di lettiera, b l'umido che contengono queste sostanze, e la cifra del moltiplicatore, x la quantità di concime che se ne consegue, si ha la seguente formola:

$$x = a - b \times e.$$

Applicando questa formola, se vuolsi conoscere il quantitativo di concime che si consegue facendo consumare da un animale 100 chilogr. di fieno, si ha:

Pel cavallo. . . $100 - 15 \times 1,30 = 110,00$

Pel bue . . . . $100 - 15 \times 1,50 = 127,50$

Per la vacca . . $100 - 15 \times 2,30 = 195,50$

Pel maiale . . . $100 - 15 \times 2,50 = 212,50$

Per la pecora. . $100 - 15 \times 1,30 = 102,00$

Se durante il tempo, in cui si consumò la quantità di foraggio poc'anzi descritta, l'animale si ebbe 50 chilogr. di paglia d'avena o di frumento pel letto, si ha:

$$x = 50 - 5 \times 1,30 = 58.$$

Ecco un quadro delle principali sostanze alimentarie e dei residui più usitati quale lettiera, nel quale la prima colonna indica il quantitativo di umido per 100, la seconda le parti secche pure per 100:

Digitized by Google

Foraggi	Umidità	Mat. secche
Fieno	15	85
Foraggi verdi	75	25
Patate	75	25
Barbabietole	85	15
Carote	87	13
Rape	90	10
Foglie di cavoli	90	10
Residui di barbabietola	70	30
Residui di patate	75	25
Panello di lino	10	90
Crusca	25	75
Avena	13	87

Lettiera	Umidità	Mat. secche
Paglia di cereali	10	90
— di saraceno	15	85
Segatura di legno	25	75
Foglie morte	25	75

La quantità di sostanze secche può essere considerata come moltiplicando, ossia eguale all'$a-b$ della formola precedente.

Per determinare la quantità di concime che è prodotto da un bue da lavoro nutrito dentro un certo lasso di tempo con 300 chilogr. di trifoglio verde, si ha:

$$x = \frac{300 \times 25}{100} = 75 \times 15 = 112 \text{ chil.}$$

ovvero

$$x = 300 - 225 \times 1{,}50 = 112.$$

Mettendo a confronto i numeri precedenti con quelli che furono adottati dallo Schwertz, si riconoscerà che essi ne differiscono completamente, giacchè la paglia non viene raddoppiata in peso. Certamente la lettiera mescolata ad escrementi solidi e liquidi aumenta di peso; ma se si considerano le perdite ingenti che subisce il concime nella fermentazione, quando si ammassa e si lascia a sè per delle settimane e dei mesi, od in una buca, o sopra una piattaforma, s'intenderà facilmente che è impossibile ad un coltivatore di poter mettere nel proprio preventivo una quantità di concime eguale a quello che si consegue calcolandolo come quello che esce allora allora dalle stalle. Perchè si potesse attenere a quel preventivo bisognerebbe che non si moltiplicasse altro che nel caso in cui il concime fosse applicato appena raccolto dalla stalla. È vero che lo Schwertz non ha dato i numeri altro che calcolando che il concime abbia perduto un quarto del liquido che stava colle parti solide, e che contenga il 75 per 100 di umidità; ma questo è ben lontano dal rappresentare le perdite che fa il concime durante la fermentazione.

Heuzé però nel descrivere il suo metodo ci fa osservare che i moltiplicatori da lui proposti, e che hanno qual base una lunga esperienza ed un'osservazione accurata di molti anni, non possono essere applicati altro che alle masse conservate con molta diligenza.

Accettando adunque il metodo di Heuzé come quello che si avvicina assai più degli altri descritti alla realtà, si potrà determinare preventivamente quale debba essere la estensione del luogo dove si depone il letame, quando si sappia ancora entro qual tempo deve essere vuotato, ed il peso medio di un metro cubico di concime.

Diversi autori per quest'ultima cognizione adottarono i numeri seguenti:

Concime fermentato di bue	chil.	700	il m. c.
— fresco	»	580	»
— fermentato di cavallo	»	465	»
— misto di varii animali	»	725	»
— molto compatto	»	820	»

Il Boussingault, dietro sue osservazioni particolari, accetta invece altri numeri, che sono:

Pel concime appena uscito dalla stalla, ma ben compatto	chil.	700
» già fermentato in parte ed umidissimo	»	800
» molto fermentato e fortemente compresso	»	900
» fresco, ricco di paglia	»	da 300 a 400
» pronto da essere condotto sui campi	»	800

Può dirsi che l'ultimo numero è quello che rappresenta una media la quale si avvicina più di qualsiasi altra alla realtà, e quando la buca sia vuotata due volte per anno non si avrà altro da fare che dividere per 800 il peso del concime dato dal calcolo, e dividerlo pel quoziente 2; ovvero dividere semplicemente il peso calcolato pei numeri 1600, o 2400 se il letame deve rimanere quattro mesi ammassato, ed essere trasportato tre volte in un'annata.

Perchè il lettore ben intenda la regola, confortiamola con un esempio. Si abbia una stalla contenente venti capi di bestiame producenti 200,000 chilogr. di concime, e si debba vuotare essa due volte in un anno. Dividendo 200,000 per 1600 si avrà un prodotto di 125. La superficie della buca sarà pertanto di 125 metri quadrati se alla massa si lascia soltanto l'altezza di un metro; di 82 metri se le si dà quella di uno e mezzo, di 62,5 se si alza a due metri.

Vediamo ora quali dimensioni si debbono dare al pozzetto da scolo. Il Boussingault, per una massa avente l'estensione superficiale di 77 metri quadr.

Digitized by Google

costrui un pozzetto della capacità di 14 metri cubici. Parrebbe questa un poco piccola, e diffatti essa deve essere regolata particolarmente dalla quantità di pioggia che cade nel paese dove si costruisce. Se non che, quand'anche la capacità non fosse molto grande, non fa gran caso, giacchè il pozzetto deve essere vuotato di tanto in tanto e più spesso di quello che non si faccia colla buca, e può usarsene, particolarmente nel cadere dell'autunno, durante l'inverno ed al cominciare della primavera, quando la stagione è maggiormente piovosa, senza difficoltà, spargendolo nei prati, ed anche amministrandolo al frumento, se questo si mostrasse aver sofferto assai pei rigori della stagione fredda.

Rimane ora da porre e risolvere un'altra questione. Quale è la quantità di concime che si deve amministrare per conseguire un prodotto che ripaghi le cure e le spese per le piante che si coltivano? Fino a' nostri giorni era assai difficile il dar la ragione per la quale gli agricoltori spandevano questa o quella quantità di concime, e trovar la causa per la quale in alcuni paesi si considerava una concimazione completa lo amministrare la tal dose di concime, mentre in altri non era possibile ammettere che quella bastasse. Era un còmpito della scienza di rispondere equamente a tale quesito, dimostrando che la sola pratica non poteva e non dovea dar le ragioni che si chiedevano, e che si posseggono basi certe per calcolare con rigore ed in tutte le situazioni la quantità d'ingrasso che ogni pianta coltivata esige onde conseguirne i migliori vantaggi. Il problema pertanto deve essere posto nei termini seguenti: quale è la quantità di concime che esige una pianta determinata per dare il massimo possibile frutto?

Abbiamo già nell'articolo sugli avvicendamenti accennato più o meno largamente a questa questione; nullameno non tornerà, lo speriamo, discaro al lettore di vederci far ritorno sullo stesso argomento per chiarirlo davvantaggio.

Qualora tutte le piante assorbissero egual quantità di concime, non tornerebbe difficile il dire quanto ne deve contenere la terra per dare il massimo frutto: ma sventuratamente quasi ogni pianta è più o meno esigente, più o meno capace di impadronirsene, e ne assorbe una quantità più o meno grande a seconda della specie alla quale appartiene.

Ecco, secondo il Gasparin, le *aliquote* delle principali piante agricole, cioè la quantità di concime che le piante assorbono da una data concimazione:

Piante da semi			Piante da foraggio			Piante industriali		
Frumento . . .	per 100	29	Patate . . .	per 100	46	Colza . .	per 100	36
Segala	»	35	Barbabietole.	»	35	Papavero.	»	27
Orzo	»	56	Carote . . .	»	40	Madia . .	»	44
Avena	»	53	Rutabaghe .	»	67	Cardo . .	»	30
Grano saraceno.	»	36	Cavoli . . .	»	54	Robbia. .	»	17
Riso.	»	29	Zucche . . .	»	38	Pastello .	»	80
Miglio	»	61	Loiessa . . .	»	29	Guado . .	»	40
Grano turco . .	»	37	Moha	»	50	Tabacco .	»	36
Fagiuoli	»	67	Grano turco.	»	50	Canepa. .	»	70

In questo quadro non stanno le piante migliorative, come sanofieno, veccie, erba medica, trifoglio, ecc.

Riferendosi a queste aliquote ed all'azoto che è contenuto dai prodotti, bisognerebbe, al dire del Gasparin, applicare le seguenti quantità di concime per ogni quintale di prodotto in istato normale. Se si vuole ottenere:

Semi					
Frumento	100	+	222	di paglia bisogna impiegare concime chil.	2197
Segala	»	+	222	»	1815
Orzo.	»	+	186	»	1010
Avena	»	+	162	»	1132
Saraceno	»	+	72	»	1700
Riso	»	+	130	»	1300
Miglio	»	+	235	»	1470
Grano turco.	»	+	206	»	1376
Fagiuoli	»	+	100	»	1870
Patate	»	+	23	chil. di fusti »	2675
Barbabietole.	»	+	100	di foglie »	500
Carote	»	+	35	— »	367

Digitized by Google

Semi						
Rutabaghe	100	+	68		bisogna impiegare concime chil.	130
Cavoli					»	92
Zucche	»	+	50	chil. di fusti	»	95
Loiessa					»	1132
Moha.					»	250
Grano turco da foraggio . .					»	250
Colza.	»	+	165	chil. di paglia	»	2870
Papaveri.	»	+	256		»	3990
Madia	»	+	318		»	3020
Cardo.	»	+	160	di fusti	»	4950
Robbia					»	3020
Pastello					»	1250
Guado					»	3665
Tabacco	»	+	100	di fusti e radici	»	24492
Canepa					»	2105

Se, coll'aiuto di questi dati, si chiama x l'ingrasso da apprestarsi al terreno, a la quantità di azoto contenuto dalla pianta in istato normale e nel peso di 100 chilogr., r l'aliquota che la pianta preleva sul totale dell'ingrasso, noi abbiamo

$$x = \frac{a}{r}.$$

Per ben intendere l'applicazione di questa formola, traduciamola in numeri positivi od aritmetici. Vogliasi conoscere quale sia la quantità d'ingrasso da amministrarsi al terreno per conseguire un quintale di frumento, che unitamente alla paglia assorbe azoto chilogr. 2,55. Essendo l'*aliquota* del frumento 29, si avrà:

$$x = \frac{2,55}{0,29} = 8,79 \text{ ossia a concime chil. } 2197.$$

Per una raccolta di 30 ettolitri di frumento o chil. 2400, più la paglia, si avrà

$$x = \left(\frac{2,55 \times 2.400}{100}\right) \times \frac{100}{0,29} = \overset{\text{chil.}}{211,03} \text{ di azoto}$$

ossia

$$x = \frac{2,55 \times 24 \text{ q}^{\text{i}} \text{ m}^{\text{l}}}{0,29} = \overset{\text{chil.}}{211,03}.$$

Per cui una raccolta di 2400 chilogr. di frumento esige azoto chilogr. 211,03, ossia 52700 chilogr. di concime; ma siccome tutto il concime non venne assorbito dalla raccolta, rimane ancora in seno al terreno ed a vantaggio delle susseguenti raccolte la quantità di azoto seguente:

Chil. 211,03 — 2100 × 5,55,

ossia

Chil. 61,20 = chil. 149,83.

La quantità di azoto chilogr. 149,83 ci dice che nella terra rimangono ancora concime chil. 37450, il qual risultato ci è confermato dalla seguente proporzione:

$$0,29 : 100 :: 61,20 : x = 211,03.$$

Henzé è d'opinione che i numeri delle aliquote suggeriti dal Gasparin non siano del tutto conformi al vero e pecchino di esagerazione, e a dimostrarlo si prevale di un esempio.

Supponiamo, egli dice, che si debba adottare un avvicendamento triennale disposto nella seguente maniera: 1° anno, maggese o riposo; 2° anno, frumento; 3° anno, avena; e si voglia conseguire il massimo di prodotti, ossiano 3000 chilogr. di frumento o 40 ettolitri, e 2900 chilogr. di avena, vale a dire 60 ettolitri; bisognerebbe in tal caso dare al terreno 264 chilogr. di azoto, ossiano 66,000 chil. di concime. Quelle piante che furono coltivate nel triennio esporteranno d'azoto:

Il frumento	chil.	77	o concime chil.	19,250
L'avena	»	70	»	17,500
				36,750

In questo caso rimarrebbero a vantaggio del terreno concime chil. 29,250, od azoto chil. 97.

Adottando l'avvicendamento quadriennale di 1° barbabietole; 2° avena; 3° trifoglio; 4° frumento, si avrà:

	Concime da applicarsi		Ingrasso che rimane	
	azoto chil.	o concime chil.	azoto chil.	o concime chil.
Barbabietole	2000	o 500,000	1340	o 335,000
Avena . . .	»	»	1207	301,000
Trifoglio . .	»	»	1198	299,000
Frumento .	»	»	1121	280,550

Così un tale avvicendamento assorbirebbe 879 chil. di azoto o 219,750 chil. di concime, lasciandone al

Digitized by Google

terreno 280,000, se si suppongono col Gasparin le seguenti produzioni per ettare:

Barbabietole . . .	100,000 chil. di radici
Avena	60 ettolitri
Trifoglio	7000 chil. di fieno
Frumento	40 ettolitri.

Ammettendo dei prodotti meno elevati, rimarrebbero ancora sepolti nel terreno, al cadere del quarto anno, 140,000 chil. di concime.

Questi risultati dimostrano che il sistema di Gasparin non è ammessibile. L'Henzé ne ha adottato un altro, il quale si mostra assai più concorde ai dati pratici. Egli parte dalle seguenti cifre:

Piante	Peso dell'ettol.		Concime necessario p. 100 chil.	Concime necessario p. 1 ettol.
Frumento . .	chil.	78	640	500
Segala . . .	»	72	630	460
Avena	»	48	600	300
Orzo	»	53	560	350
Grano turco .	»	76	510	400
Saggina . . .	»	80	660	350
Barbabietola .	»	»	65	»
Patate. . . .	»	»	75	»
Peri di terra .	»	»	85	»
Carote . . .	»	»	60	»
Rape	»	»	100	»
Rutabaghe. .	»	»	50	»
Cavoli	»	»	90	»
Colza	»	70	1000	730
Papaveri. . .	»	60	1100	700
Robbia . . .	»	»	2000	»
Cardo	»	»	1500	»
Tabacco . . .	»	»	4000	»

Proviamo se questi dati si avvicinino di più al vero di quel che vi vadano prossimi quelli del Gasparin.

Si domandi quale debba essere la quantità di concime che fa d'uopo applicare per ettare, attenendoci all'avvicendamento triennale di maggese, avena e frumento, in terreni che diano 20 ettolitri di frumento e 30 di avena, ed avremo:

20 ettol. di frumento ×500=10,000 chil. di concime
30 » avena ×300= 9,000 »

Totale . . . . . 19,000.

Si dovranno quindi applicare 20000 chilogr. per ettare.

Se trattasi poi di avvicendamento quadriennale, usato nei terreni dove il frumento dia 30 ettolitri, si avrà:

Barbabietola . . . . quint. 300× 65=19,500 ch.
Frumento marzuolo . ettol. 30×500=15,000 »
» invernengo » 25×500=12,500 »

Totale . . . . . 47,000.

Questi numeri sono ancora in armonia con la quantità di concime la quale viene amministrata a Grignon in un avvicendamento di sei anni così concepito:

					Concime
1° Barbabietola	are	100	quintali	400 × 65	= 26,000 chil.
2° Frumento marzuolo . . .	»	50	»	13 × 640	= 8,300 »
3° Avena	»	50	»	13 × 600	= 7,800 »
4° Frumento invernengo . . .	»	100	»	20 × 640	= 12,800 »
5° Colza	»	100	»	18 × 1000	= 18,000 »
6° Frumento invernengo . . .	»	100	»	20 × 640	= 12,800 »
				Totale . .	85,700

A Grignon si applicano ordinariamente nel giro di questa rotazione 75,000 chil. di concime, ma vi si aggiunge poi un soprappiù di escrementi umani disseccati, e vi si fanno pascolare di notte le pecore. Questo è un avvicendamento assai buono, ed i prodotti hanno aumentato d'assai nel torno di pochi anni.

Per concludere pertanto anche su questa questione, diremo che la migliore delle cose è di *concimare nella prevenzione di ottenere un prodotto medio superiore a quello che possono fornire naturalmente le terre.*

Alcuni esempi basteranno a dimostrare la grande importanza di questo principio nella economia rurale:

Sia X il prezzo di una quantità data di prodotto (in misura, od in peso); L l'affitto che importa il terreno; T quello che importa il lavoro, comprendendovi anche quello delle raccolte; E il valore dell'ingrasso assorbito dalla raccolta; F le spese

Digitized by Google

generali della gestione, e Q la quantità di prodotto dato dalla raccolta, si ha:

$$X = \frac{L+F+T+E}{Q}.$$

Per tradurre questa formola matematica in numeri, prendiamo il conto del frumento coltivato da Matteo Dombasle, inserito nei suoi *Annales de Roville:*

$$L = 44,90$$
$$F = 52,37$$
$$T = 74,23.$$

Supponiamo dapprima che il frumento sia coltivato senza ingrasso e produca in semente 600 chil. ed 8 ettolitri per ettare, e 1395 chil. di paglia, avente un valore di L. 27,90, ossia rappresentata da 116 chil. di semente al prezzo di L. 17,95 l'ettolitro; la raccolta totale sarà di frumento chil. 716 meno chil. 150, ossia meno i due ettolitri della semente; si avrà allora:

$$X = \frac{44,90+52,37+74,23+0}{716-150} = 0,303.$$

Un chilogramma di frumento vale dunque lire 0,303 e 100 chil. L. 30,30 che vengono 22,75 l'ettolitro.

Se si amministra al terreno una concimazione di 20,000 chil. in un avvicendamento eguale a quello che praticava il Dombasle ed era quinquennale, cioè 1° maggese, 2° frumento, 3° trifoglio, 4° frumento, 5° avena, si avrà:

$$X = \frac{44,90 + 52,37 + 76,96 + 45,53 + 74,36}{1074 + 212} = 0,228,$$

ossia il frumento costerà L. 22,80 il quintale o L. 17,05 l'ettolitro.

Dando invece il doppio di concime, cioè 40,000 chil., si sarebbero conseguiti 2000 chil. di frumento ed i risultati economici sariano stati:

$$x = \frac{44,90 + 52,37 + 92,30 + 45,53 + 148,72}{2000 + 385} = 0,161.$$

Il prezzo di vendita sarebbe stato pertanto di lire 16,10 il quintale, e di L. 12,88 l'ettolitro.

Queste cifre meritano un'attenzione speciale dagli agronomi, perchè dimostrano che delle concimazioni fatte senza risparmio aumentano la rendita in tali proporzioni da pagare abbondantemente la spesa.

Nel chiudere questo articolo non possiamo a meno di far parola di una questione gravissima sorta oggidì fra gli agricoltori, sul prezzo reale del concime.

Al dire del Cuppari, il concime comune viene valutato in media dai nostri agronomi, a seconda della varietà degli animali che lo forniscono, ai prezzi seguenti:

Concime di stalla di vaccine,	la tonnellata	L.	8
» di cavallo	»	»	10
» raccattaticcio	»	»	7

Questi prezzi sono forse esagerati? Noi non lo crediamo, anzi siamo di parere che essi siano al di sotto di quello che importano in realtà. Ma quali sono gli elementi che si debbono mettere in conto per definire esattamente l'importo del concime? Noi non nasconderemo ai nostri lettori che fin dal momento in cui vedemmo sorgere tale questione essa ci parve molto intralciata ed oscura. Il valore reale del concime dipende in gran parte da una serie così svariata di elementi economici, che non è raro il caso che uno di essi sia trascurato, od apprezzato ad un tasso assai maggiore, o assai minore di quello che meriti realmente. D'onde poi la differenza gravissima delle cifre, che suscitarono una così ardente polemica in Francia, particolarmente fra il celebre scienziato Ville, propagatore caloroso dell'uso degli ingrassi chimici sotto forma di sali, e degli agronomi teorico-pratici che ogni novità accettano sempre con qualche difficoltà, se la esperienza non li ha prima pienamente convinti.

Al dire del Ville, il prezzo che avrebbe il concime sarebbe in media di circa 25 lire la tonnellata; ma questo prezzo si eleverebbe dalla media e ne differirebbe, a seconda degli animali che lo producono, nel modo seguente:

Prezzo medio di una tonn. di conc.	di cavallo	L.	32,59
» »	di vacca	»	12,98
» »	di maiale	»	8,90
» »	di pecora	»	26,48
» »	di bue	»	33,80

Queste cifre sono, a nostro parere, assai esagerate e particolarmente l'ultima, come pure quella della pecora ci sembra assai superiore al vero, mentre apparisce inferiore di non poco quella del maiale, di cui il nostro contadino suole dire che il maiale non è altro che un salvadanaro, volendo con questo proverbio esprimere l'opinione che il maiale non è aimale da rendita reale, e che la spesa del mantenimento consuma tutto quello che gli si amministra, per cui il concime dovrebbe essere portato ad un prezzo molto alto. Ma nel fissare tali numeri il Ville non ebbe dinanzi agli occhi altro oggetto all'infuori di quello di confrontare le di lui formole di conci-

Digitized by Google

mazioni con sali minerali (potassa, calce, azotato di potassa o di soda, fosfati e solfato di ammoniaca), e, da quel che pare, non tenne conto delle materie organiche le quali rimangono ancora allorquando questi elementi furono consumati nel terreno, ed hanno le proprie influenze, spiegano la propria azione sullo strato coltivabile, sia correggendone le qualità cattive, come anche eccitandone la facoltà assorbente le materie utili delle piante, e finalmente mettendolo in condizione da assorbire maggior quantità di calore e condurre a maturazione più sollecita le piante stesse.

Contro a questi calcoli, che sembrano assolutamente erronei, si è elevata la voce di uno degli agronomi teorico-pratici più celebrati in Francia, che è il Risler. Le riflessioni di questo illustre cultore della scienza agronomica sono così chiare ed esplicite, che possono mettere in condizione l'agricoltore di formarsi un criterio molto esatto del valore reale del concime, cosicchè non possiamo a meno di riferirle, come chiusa del presente articolo.

Anzitutto il Risler fa osservare che il Ville si riporta solo ai prezzi che hanno commercialmente l'azoto, l'acido fosforico, ecc., e di più che lo stesso Ville ammette che il costo del primo elemento accennato andrà a poco a poco diminuendo da quello che avea allorquando egli fissava il prezzo dei suoi concimi chimici, ma questa cosa non è accaduta, chè anche oggidì rimane eguale, seppure il prezzo non si è elevato: di più il Ville dà prezzi diversi all'azoto che sia immediatamente assimilabile ed all'altro che sia in istato da non assimilarsi, ed ammette che un buon terzo del medesimo che trovasi nel concime vada perduto nel decomporsi che fa in seno allo strato coltivabile: ma tali elementi di calcolo non sono accettabili, anzitutto perchè anche l'azoto, che non è assimilabile al momento, lo può divenire in seguito e lo diviene realmente allorchè il glucosio azotato del Thenard cangiasi in acidi fumico e perfumico, e finalmente in acido azotico, la qual cosa se esige del tempo, e per conseguenza un certo frutto del capitale impiegato, non toglie però degli elementi utili alla pianta; e da altra parte la perdita in azoto che suppone il Ville, quando il concime sia sepolto nel terreno, non ha luogo, come non accadrebbe qualora il concime fosse conservato con grande diligenza anche nelle masse. Ad ogni modo poi, allorquando questo azoto si dipartisse dal concime, non sfuggirebbe sotto forma di corpo semplice ed elementare, ma di carbonato ammoniacale, che i pori del terreno hanno la capacità di trattenere.

D'altronde il Ville non mette in conto le orine, e solamente si accontenta di apprezzare gli escrementi solidi. Ora ognun vede che le orine sono pure un elemento di cui si deve tener calcolo, come pure non bisogna dimenticare almeno il succo che fluisce dalla massa, e che nei poderi ben tenuti raccogliesi in pozzetto apposito, e dal quale si trae immenso vantaggio. Il Risler ritiene che il succo di letame abbia un prezzo eguale ad un sesto di quello che si applica al concime solido, basando la sua opinione sia sulla costituzione chimica del succo medesimo, come anche sui prodotti che se ne conseguono quando sia ragionevolmente messo in opera, in ispecie sui prati naturali ed artificiali. Tuttavia, a far sempre un margine maggiore col calcolo, lo stesso Risler non attribuisce realmente al succo altro che un decimo del prezzo del concime.

Poste queste basi, ecco come procede il Risler nel valutare quel che importa in denaro il concime medesimo. Prendendo i prezzi commerciali correnti si trova che l'acido fosforico vale 80 centesimi il chilogramma, quando si trovi in condizione di solubilità, e 30 solamente nei corpi insolubili; la potassa da 95 centesimi ad 1 lira nel solfato di potassa, e solamente 20 centesimi nel feldispato in polvere; l'azoto nel solfato di ammoniaca costa lire 2,16, ed ha lo stesso prezzo anche nell'azotato di potassa.

Bisogna inoltre osservare che questi prezzi sono quelli dei grandi depositi di Parigi, e quelli che hanno le stesse merci nei porti di mare, la qual cosa implica già per se medesima le spese di trasporto, il che non avviene pel concime il quale producesi in luogo. Queste spese costringono ad aumentare il prezzo dei corpi accennati del 5 per 100 almeno.

Questo è il primo elemento del calcolo per riconoscere il valor reale del concime, diminuendo di un terzo e del 33 per 100 il valore dell'azoto non immediatamente assimilabile.

Se, ammesso ciò, si discende a cercare quale sia la composizione media del concime stesso, e prendiamo per questo delle cifre che sono calcolate in base alle analisi eseguite dallo Stoeckardt, dal Wolff e dal Voelcker, abbiamo la composizione seguente:

	Concime fresco	Concime fermentato	Media
Materie organiche solubili	18	37,5	27,75
nelle quali azoto solubile	1	3,0	2
Materie minerali solubili, delle quali	11	15,0	13
Potassa solubile	4	4,5	4,25
Silice solubile	1,5	2,5	2
Materie organiche insolubili	190	130,0	160
nelle quali azoto insolubile	3,5	3,25	3,375
Materie minerali insolubili	30	67,5	48,75
Fosfato di calce	3	6,5	4,75
Calce e magnesia	9	17,5	13,25
Acqua	729	712,75	720,825
	1000,0	1000,00	1000,000

Digitized by Google

La media dà:

Azoto in combinazione solubile	chil.	2	che costano	L.	4,50
» insolubile	»	3,775	»	»	5,66
Fosfato di calce	»	4,75	»	»	1,90
Potassa solubile	»	4,25	»	»	4,25
Materie organiche diverse	»	200,00	»	»	2,00
Totale del costo				L.	18,31
al quale bisogna poi aggiungere il valore del succo che è eguale				»	1,83
per cui il prezzo del concime sarebbe di				L.	20,14

se si comperassero le materie che lo costituiscono, e per sostituirne gli elementi bisognerebbe comperare tanto di ingrasso quanto è accennato dalla seguente conclusione:

« In media, per sostituire efficacemente 1000 chilogrammi di concime di stalla sarebbe necessario acquistare sul mercato tanto ingrasso che valesse lire 20 ».

Ora vediamo un poco se veramente i 1000 chilogrammi di concime costano le 20 lire, come costerebbero se, invece del medesimo concime, si comperassero i di lui componenti ai prezzi più sopra registrati.

Cominciamo col supporre di avere due paia di buoi nutriti nella stalla allo scopo di lavorare il terreno. Ecco quale sarebbe la spesa cui si dovrebbe sottostare per mantenerli, e quale ne sarebbe la rendita:

Interesse del capitale di compera (media 900 lire) oltre ai rischi 7,5 per 100 . . .	L.	67,40
Fieno, 6 chil. per giorno e per capo, il che fa per quattro a per 520 giornate chil. 6240 a L. 5 il quintale	»	312,00
Paglia pel letto, 12 chil. per giorno, ossiano 6240 a L. 2,50 il quintale.	»	156,00
Patate, 12 chil. quotidiani o 6240 a L. 3,75 il quintale	»	234,00
Segala macinata, chil. 0,5 per testa a 520 chil. annui a L. 14 l'ettolitro	»	97,50
Panello, chil. 0,375 per capo o 520 chil. per anno a L. 7,50 il quintale	»	29,24
Trifoglio verde, 55 chil. per testa e per giorno (105 giorni a chil. 22,100 a L. 1,25 per quintale)	»	288,74
Paglia da foraggio, 3 chil. per giorno e per capo, e per 105 giorni chil. 630 a L. 2,50 il quintale	»	109,40
Sale in 365 giorni 10 chil.	»	2,50
Utensili e finimenti costano L. 380, si detrae il 30 per 100 perchè si logorano. . .	»	114,00
Lumi, veterinario e medicamenti	»	15,00
Vitto e salario del boaro e di un garzoncello, deducendone 100 giorni che possono essere impiegati in altri lavori	»	425,00
Totale	L.	1840,78

Prodotto.

Giornate di lavoro 230 a L. 7, ossia L. 1,75 per capo.	L.	1610,00
Residuo.	L.	230,78

Due paia di bovi che lavorino e stiano fuori di stalla tutto il tempo che abbiamo supposto impiegato nei lavori non danno al di là di 20,000 chil. di concime; ed ogni tonnellata del medesimo importa pertanto $\frac{230,78}{20} = 11,54$.

Il costo reale di una tonnellata di letame è pertanto tutto al più di lire 11,54.

Quello di vaccina viene anche meno, e si avvicina d'assai alla cifra di costo dataci dal Cuppari. Non siamo dunque lontani nella pratica di avvicinarci a quello che la teoria ci dimostra. Ciò che desideravamo di far riflettere al nostro lettore è eziandio un altro fatto singolare. Le cifre dateci dal compianto agronomo Pisano e che egli raccolse dalla pratica, ci insegnano come gli agricoltori pratici aveano già

Digitized by Google

preveduto un fatto, che il concime raccattaticcio non era fecondante come quello che ha fermentato in massa. E la scienza non è venuta, per bocca di Paolo Thenard, a dirci che questo stesso concime, raccolto a poco a poco e penosamente lungo le strade, non ha il valore di quello che si cura sui poderi, mancando di glucosio azotato e degli acidi fumico e perfumico? Questo basterebbe, crediamo, a convincere gli scienziati della verità che annunziammo in altra parte del nostro articolo, cioè:

« Che prima di concludere da un fatto solo, e dedurre dal medesimo conseguenze a vantaggio, od a condanna di una pratica da molti secoli in uso in un paese, è d'uopo ponderare con grande diligenza e meditare seriamente, poichè un uso, un costume abbracciato da molto tempo e sanzionato dal ripetersi costantemente ha e deve avere anch'esso nel fondo la sua ragione di essere, e se la scienza non può spiegarlo, gli è perchè essa sulle pratiche agricole non ha pronunziata ancora l'ultima parola, e non fu ancora nella condizione di poterlo coordinare come elemento in una teoria generale e veritiera ».

CONCREZIONI ANIMALI (*chim. gen.*). — Si dà ordinariamente il nome di *concrezioni* a certi prodotti solidi di nuova formazione, siano essi organizzati o no, che s'incontrano nella grossezza dei tessuti, oppure si sviluppano sia nelle articolazioni, sia nei condotti o serbatoi dei fluidi escrementizii. In generale le concrezioni sono formate dall'inspessimento e disseccazione dei prodotti delle secrezioni; se poi nell'atto della loro formazione concorrono delle materie saline organiche od inorganiche, allora la concrezione diventa dura e pietrosa e prende il nome di *calcolo*: i veri calcoli s'incontrano sempre nei serbatoi e nei condotti delle secrezioni.

Le concrezioni possono formarsi in tutte le parti dell'organismo animale, ed hanno forma, consistenza e composizione svariatissima.

Piccole e numerose nelle glandole senza serbatoio, possono acquistare delle dimensioni enormi nella vescicola biliare e nella vescica. I. F. Nuekel nella vescicola biliare trovò un calcolo lungo 5 pollici e largo 4.

La forma è variabilissima. Ballie disegnò un calcolo pancreatico ramificato; Saifer ne ha trovato uno biliare azzurro pallido ed avente la forma di una stella a sei raggi. Però il più sovente, quando sono isolati, hanno forma ovoide, alle volte appiattita.

Le concrezioni possono essere liscie e compatte, a superficie rugosa e cristallina, ecc. Il loro colorito può essere bianco, giallastro, verde, rossastro, ecc.

Per lo più sono formate di strati concentrici con un nucleo di composizione chimica differente delle stratificazioni; sono stati anche osservati dei calcoli con differenti serie di stratificazioni concentriche intorno a nuclei differenti; Fauconneau e Dufresne hanno osservato quattro nuclei in uno stesso calcolo, e Guilbert cinque. Morgagni parla di un calcolo con uno spazio vuoto nell'interno racchiudente più altri piccoli calcoli di color nero.

In quanto alla chimica composizione, le concrezioni animali sono diversamente costituite, a seconda del luogo dove prendono origine. Le sostanze che più comunemente vi si rinvengono sono, per ordine di frequenza, le sottonotate:

Acido urico,
Urato sodico,
Urato ammonico,
Urato potassico,
Fosfato di calce,
Fosfato ammonico-magnesico,
Carbonato di calce,
Ossalato di calce,
Carbonato di magnesia,
Colesterina con altri corpi grassi,
Cistina,
Santina,
Fibrina,
Albumina,
Muco,
Materie estrattive,
Materia colorante della bile,
Acidi della bile,
Acido margarico,
Colato di calce,
Glicocolato di calce,
Iposantina (Hoppe-Seyler),
Guanina (Hoppe-Seyler),
Sali inorganici solubili, come cloruro potassico, cloruro sodico, ecc.

Analisi delle concrezioni.

A causa della svariata natura delle sostanze che possono rinvenirsi nelle concrezioni animali, è difficile di poter seguire per la loro analisi un metodo rigoroso e sistematico, il quale sia egualmente buono per tutte le concrezioni; e bisogna perciò prima di tutto sottoporre la concrezione da analizzarsi a prove preliminari, le quali, dando un'idea sommaria della natura delle sostanze nella concrezione contenute, servono come guida nell'analisi completa non solo, ma anche giovano nella scelta del metodo da seguirsi. L'analisi delle concrezioni in generale, e quella dei calcoli in ispecie, dovrebbero poi essere sempre precedute da un esame microscopico, il quale fornisce sempre degli importantissimi criterii sulla natura chimica delle sostanze che vi sono contenute. Pertanto noi diremo qui brevemente, prima di passare all'esposizione dei metodi analitici, dell'aspetto sotto cui sogliono comunemente presentarsi alcune delle sostanze che più di frequente si rinvengono nelle concrezioni.

Digitized by Google

La *colesterina*, che per lo più si trova nei calcoli biliari, si presenta sotto l'aspetto di lamine romboidali, sottilissime, il cui diametro varia da un cinquantesimo ad un quarto di millimetro; per lo più queste lamine sono incolore.

Il *glicocolato di calce* si presenta in forma di piccoli ammassi brillanti, simili a quelli della leucina.

Il *colato calcico* cristallizza in aghi sottili.

L'*acido margarico*, che si trova raramente nelle concrezioni biliari, si presenta in cristalli aciculari, ricurvi, sottili, giallastri, riuniti in fasci, foglie o stelle.

L'*acido urico* si presenta al microscopio sotto la forma di pagliette, di lamine o di prismi ad angoli arrotondati, aggruppati in modo diverso.

L'*urato di ammoniaca* si rinviene allo stato di una polvere interamente amorfa, sotto forma di aghi lunghi riuniti in fasci, oppure di ammassi sferoidali opachi.

L'*urato sodico* si presenta alle volte sotto forma di polvere amorfa nerastra, alle volte sotto forma di cristalli aciculari riuniti fra loro fortemente ed intimamente in forma di stelle.

Il *carbonato calcico* costituisce o delle granulazioni o delle piccole masse sferoidali di cristalli romboedrici.

Il *fosfato di calce* si rinviene per lo più allo stato amorfo, raramente in prismi rettangolari.

Il *fosfato ammonico-magnesico* si trova in cristalli piuttosto grandi, prismatici ed un poco appiattiti.

L'*ossalato di calce* apparisce sotto forma di piccoli ottaedri a base quadrata, a faccie eguali, e spigoli nettamente limitati.

La *cistina* si presenta in cristalli lamellosi, esagonali, ordinariamente regolari, per lo più isolati ed alle volte riuniti in gruppi; sovente le laminette esagonali della cistina offrono due o tre lati più lunghi o più corti degli altri.

Analisi qualitativa. — Si comincia dal calcinare sulla foglia di platino al cannello un frammento della concrezione, ed allora possono presentarsi tre casi: o la concrezione brucia completamente senza lasciare residuo fisso, o si carbonizza e lascia un residuo fisso, oppure è interamente formata di sostanze inorganiche.

Nel primo caso, cioè quando il calcolo è interamente combustibile, esso non può contenere che acido urico, urato ammonico, ippurato ammonico, santina, cistina, colesterina, materia colorante della bile, fibrina o albumina. Allora si aggiunge dell'acido nitrico concentrato ad una piccola porzione della sostanza, si svapora a secchezza, e si aggiunge una goccia di ammoniaca al residuo; una colorazione rossa indica *acido urico* o *urato ammonico*; quest'ultimo si distingue perchè la materia primitiva colla potassa deve sviluppare ammoniaca. Se non ha luogo la colorazione rossa, e la soluzione nitrica diventa gialla durante lo svaporamento, ed il residuo è insolubile nel carbonato potassico, allora la concrezione è formata di *santina*; se durante lo svaporamento la soluzione nitrica si colora in bruno oscuro, il residuo è solubile nell'ammoniaca e cristallizza da questa soluzione in tavole esagonali microscopiche, ciò indica *cistina*.

Se il calcolo, o la concrezione, oltre ad essere completamente combustibile, brucia con fiamma bianca molto luminosa, allora non può essere formato che di *colesterina* o di *fibrina*; la prima si distingue per la sua insolubilità nella potassa e facile solubilità nell'alcole, da cui cristallizza in pagliette facili a riconoscersi al microscopio. La seconda, oltre a sviluppare l'odore di corna quando viene bruciata, è solubile nella potassa ed è riprecipitata da questa soluzione quando si aggiunge acido acetico. Le concrezioni, infine, che sono formate di acidi della bile o della materia colorante della bile possiedono sempre un colore bruno; gli *acidi della bile* si distinguono poi per la bella colorazione rosso-violacea che danno con l'acido solforico e lo zucchero, e la *materia colorante* al cambiamento di colore caratteristico che si manifesta aggiungendo acido nitrico alla soluzione potassica. E ciò nel caso in cui la concrezione sia interamente volatile; negli altri casi può impiegarsi con molto vantaggio il seguente metodo, che prendiamo dall'*Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse* di F. Hoppe-Seyler, 3ª ediz., Berlino 1870. Questo metodo è di una applicazione molto generale e molto spedita, e chi scrive quest'articolo, avendo avuto occasione di fare numerose analisi di calcoli, ha ancora potuto assicurarsi della sua esattezza e semplicità.

1° Si polverizza bene una parte della concrezione, si fa digerire per un certo tempo nell'acqua calda, si filtra a caldo, e si lava il residuo con acqua calda; il filtrato si riduce ad un piccolo volume per lo svaporamento al bagno maria e si lascia per alcune ore in luogo freddo.

L'estratto acquoso così ottenuto può contenere: urati alcalini, acido urico libero, un poco di fosfato ammonico-magnesico, fosfato di calce e tirosina; tutte queste sostanze per lo svaporamento e il riposo si depongono nuovamente. Se non si produce precipitato, allora si prova se una piccola quantità della soluzione svaporata sulla foglia di platino lascia un residuo, e nel caso affermativo si opera sulla soluzione come se si fosse formato il deposito, cioè, si aggiunge acido cloridrico e si lascia per alcune ore (12 ore); allora l'acido urico reso libero si depone cristallizzato, mentre il fosfato di magnesia e la tirosina rimangono in soluzione. Per assicurarsi che il deposito è veramente dell'acido urico, se ne prende una piccola parte, si tratta con acido nitrico con-

Digitized by Google

centrato e si svapora a secchezza ad un leggiero calore; al residuo aggiungendo una goccia di ammoniaca, si avrà un coloramento rosso-violaceo molto intenso e caratteristico, dovuto alla formazione del purpurato ammonico. La soluzione da cui si depone l'acido urico si divide in due parti: in una si aggiunge bicloruro di platino e si abbandona per un certo tempo; l'altra si porta a secchezza al bagno maria, ed il residuo si tratta con ammoniaca, nella quale restano disciolti il cloruro di sodio, il cloruro di potassio e la tirosina, mentre il fosfato ammonico-magnesico e il solfato calcico non si sciolgono; si filtra, si svapora a secchezza, e nel residuo si cerca il potassio e il sodio allo spettroscopio, e la tirosina con le reazioni di Piria e di Hoffmann. Cioè si mette con acqua un poco del residuo, si aggiunge una goccia d'una soluzione di nitrato mercurico, si scalda e si tiene per un certo tempo in ebollizione; se vi è tirosina il liquido si colora in un bel roseo e si ottiene inoltre un precipitato rosso (Hoffmann): oppure si tratta in un cristallo d'orologio un poco della sostanza con un paio di goccie d'acido solforico concentrato, si scalda moderatamente, si aggiunge acqua dopo il raffreddamento, e poi carbonato di calce o di barita sin che dura l'effervescenza; si filtra, si svapora a lento calore ad un piccolo volume, e si aggiunge una goccia di una soluzione neutra di cloruro di ferro; se vi è tirosina il liquido si colorerà in violetto (Piria). La parte non sciolta nell'ammoniaca si scioglie nell'acido nitrico, ed in una parte si cerca l'acido solforico col cloruro di bario, e nel resto l'acido fosforico col molibdato ammonico.

2° La prima porzione della soluzione cloridrica, alla quale si aggiunse cloruro di platino, se contiene ammoniaca o potassa dà un precipitato sia all'istante, sia dopo breve tempo; in tal caso si filtra o, meglio, si separa per decantazione, si lava con alcole, si secca a 100° e si scalda in un tubo d'assaggio direttamente sulla fiamma; allora, se vi è contenuto del cloroplatinato ammonico, si avrà un sublimato di cloruro ammonico.

3° La parte che in 1° rimase indisciolta per trattamento della polvere con l'acqua calda, si tratta con acido cloridrico diluito in un bicchiere di vetro; l'effervescenza indica *acido carbonico*. Si lascia in riposo per breve tempo, si filtra e si lava con acqua.

La soluzione può contenere: calce, magnesia, ferro, acido fosforico, acido ossalico, ammoniaca, cistina, tracce di muco e sostanze albuminoidi. Questa soluzione si divide in due parti diseguali.

4° La parte più piccola della soluzione cloridrica ottenuta in 3° si concentra per quanto è possibile al bagno maria, si filtra se è torbida, e si tratta in un tubo d'assaggio con un paio di goccie di cloruro platinico. Se vi è ammoniaca si formerà o subito o dopo un certo tempo un precipitato cristallino giallo di cloroplatinato ammonico, il quale, dopo essere lavato con alcole e seccato, si sottopone al riscaldamento come è detto in 2°.

5° L'altra porzione più grande della soluzione cloridrica ottenuta in 3° si neutralizza con un eccesso di ammoniaca e si lascia in riposo per un poco, coprendola. Se si forma un precipitato può contenere acido fosforico, acido ossalico, magnesia, calce, ossido di ferro, mentre nella soluzione rimane calce, magnesia e cistina. Si filtra la soluzione rapidamente, evitando, per quanto è possibile, l'azione dell'anidride carbonica atmosferica, e si lava con acqua bollita ed un poco di ammoniaca.

6° Una parte della soluzione ottenuta in 5° si saggia per la calce (che nella concrezione era contenuta allo stato di carbonato) con l'ossalato di ammoniaca; il resto si svapora a bagno maria e si acidifica con l'acido acetico; se si forma un precipitato, esso è probabilmente formato di *cistina*, ma può però anche contenere *santina*.

Bisogna perciò ricorrere alle reazioni speciali di questi due corpi. La *santina* è solubile nell'ammoniaca; svaporata con l'acido nitrico dà un residuo giallo, il quale per l'aggiunzione di una soluzione di soda diventa rosso e col riscaldamento porpora: inoltre, mettendo in un vetro di orologio una soluzione di soda e dell'ipoclorito di calcio ed aggiungendo un poco di santina, allora i granelli di questa si colorano dapprima in verde oscuro e poi si forma un cerchio bruno che sparisce nuovamente. Per riconoscere la *cistina* si scioglie nell'ammoniaca, e si esaminano al microscopio i cristalli che si ottengono per lo svaporamento; di più la cistina scaldata sulla lamina di argento con un poco di soluzione di soda produce una macchia nera di solfuro di argento, e scaldata con una soluzione di ossido di piombo nella potassa annerisce per la formazione del solfuro di piombo: questa produzione di solfuri metallici avviene anche coll'albumina, il muco ed altre sostanze, però quando è accompagnata dalla forma cristallina è un criterio molto sicuro della presenza della cistina.

7° Il precipitato ottenuto in 5° si tratta con un eccesso di acido acetico; se resta una porzione indisciolta, essa è formata di fosfato di ferro od ossalato di calce.

8° La parte del precipitato insolubile nell'acido acetico si filtra, si lava con acqua, si porta a secchezza al bagno maria, si calcina e dopo il raffreddamento si tratta con acido acetico. Se si scioglie tutto o una parte del residuo nell'acido acetico, con effervescenza, e la soluzione filtrata dà un precipitato bianco con l'ossalato ammonico, allora nella concrezione era contenuto *ossalato calcico*. La porzione del residuo calcinato che non si scioglie nell'acido acetico, si scioglie nell'acido cloridrico, si diluisce

con acqua e si saggia pel ferro col ferrocianuro potassico; se si produce un precipitato azzurro, nella concrezione era contenuto *fosfato ferrico*.

9° La soluzione acetica ottenuta in 7° è saggiata per la calce con una soluzione di ossalato ammonico; se si forma un precipitato, si precipita tutta la calce con un eccesso di ossalato, si scalda, poi si filtra, ed il filtrato, reso nuovamente alcalino con ammoniaca, si lascia per alcune ore in riposo. Il precipitato prodotto dall'ossalato di ammoniaca accusa la presenza del *fosfato di calce* nella concrezione, e se nella soluzione filtrata dopo l'aggiunta di ammoniaca si produce un precipitato cristallino, ciò indica *fosfato magnesico*.

10° La porzione della sostanza non sciolta nell'acido cloridrico in 3° può solamente contenere acido urico, santina, silice, muco e detriti di sostanze organizzate. L'acido urico e la santina si separano con l'ammoniaca che scioglie la sola santina, e si cerca nella parte non sciolta il primo con la reazione nota dell'acido nitrico e dell'ammoniaca. Per la calcinazione della parte non sciolta nell'ammoniaca si ottiene la silice.

Analisi quantitativa. — 1° Della concrezione polverizzata quanto meglio è possibile se ne pesa da 1 a 2 grammi, e si secca a 100° nella stufa ad aria, e si pesa nuovamente dopo il disseccamento. È da notare che se nella concrezione è contenuto del fosfato ammonico magnesico, nella disseccazione si sviluppa un poco di ammoniaca.

L'analisi quantitativa si fa seguendo esattamente lo stesso andamento che abbiamo descritto or ora per la qualitativa; solamente le determinazioni dell'anidride carbonica e dell'ammoniaca si fanno sopra porzioni speciali della concrezione.

L'analisi quantitativa delle concrezioni sarebbe molto penosa se in realtà si trovassero mischiate in una stessa concrezione tutte le diverse sostanze di cui abbiamo tenuto conto nell'analisi qualitativa: però ciò non avviene mai, e quindi i processi sono molto semplificati.

Il solfato calcico, la tirosina, la santina e la cistina si trovano così di raro, ed ordinariamente esenti di altre sostanze, che non li terremo in considerazione in ciò che segue.

2° La polvere secca ottenuta in 1° è posta con acqua bollente, e fatta bollire per un certo tempo; poi si filtra a caldo e si lava bene con acqua calda. Il filtrato è concentrato in una capsula di porcellana al bagno maria, quindi è reso fortemente acido con acido idroclorico, e dopo dodici ore l'acido urico precipitato viene raccolto sopra un filtro pesato, il tutto si secca a 120° e dopo il raffreddamento, in presenza di acido solforico, si pesa. Il liquido filtrato dall'acido urico si concentra nuovamente per lo svaporamento, si versa in un bicchiere di vetro, si aggiunge ammoniaca, e dopo alcune ore di riposo si raccoglie sopra un piccolo filtro il fosfato ammonico-magnesico, il quale si lava con ammoniaca diluita, si secca, si calcina e si pesa come pirofosfato magnesico. Il liquido filtrato si concentra in una capsula, quindi è versato in un crogiuolino, disseccato, calcinato, per volatilizzare il cloruro ammonico, e pesato.

3° La parte insolubile nell'acqua è trattata in un bicchiere di vetro con acido cloridrico diluito e lasciata in riposo per dodici ore. L'acido urico che si separa è gettato sopra un filtro, pesato, lavato con acqua fredda, seccato a 120° e pesato; quindi s'incenerisce e si pesano le ceneri.

4° Nella soluzione cloridrica ottenuta in 3° si determina la calce, la magnesia, il ferro, l'acido fosforico e l'acido ossalico con i metodi ordinarii di analisi, sui quali crediamo inutile d'insistere in questo luogo.

5° L'*ammoniaca* si determina in una porzione speciale della concrezione. Se ne scioglie una quantità pesata nell'acido cloridrico, si fa riposare per dodici ore se vi è dell'acido urico, si filtra, si aggiunge alcole al filtrato e poi cloruro platinico, si lascia in riposo per altre dodici ore, si raccoglie il precipitato in un piccolo filtro pesato, si lava con alcole, si secca a 100° e si pesa dopo il raffreddamento. Se l'analisi quantitativa ha mostrato che oltre all'ammoniaca la concrezione contiene della potassa, allora una porzione della concrezione stessa è calcinata per liberarla dalle sostanze organiche e dai sali ammoniacali, il residuo si tratta con acido cloridrico, si filtra, si svapora e si precipita la potassa col bicloruro di platino; sottraendo il peso di quest'ultimo dal peso totale del miscuglio di cloroplatinato ammonico e cloroplatinato potassico, si ha il peso del cloroplatinato ammonico e quindi dell'ammoniaca.

6° Infine in un'altra porzione della concrezione primitiva si determina l'anidride carbonica con uno dei metodi che sogliono ordinariamente adoperarsi.

Composizione delle diverse concrezioni.

Dopo avere esposto in quel che precede i metodi per le analisi delle concrezioni, passeremo ora a fare un esame sommario delle più importanti fra esse.

1° **Calcoli urinarii.** — Sotto questo nome si comprendono tutte le concrezioni che si formano nell'urina, qualunque sia la parte dell'apparato urinario in cui prendono origine; ordinariamente si trovano o nella vescica o nei reni, e perciò i calcoli urinarii sogliono distinguersi in *vescicali* e *renali*.

In quanto alla chimica composizione si hanno poi:

a) Calcoli urinarii formati quasi esclusivamente di *acido urico*: questi calcoli non sogliono assumere

Digitized by Google

nell'uomo grandi dimensioni; sono di colore rosso o giallo brunastro; la loro superficie è liscia o porosa; la frattura cristallina o terrosa; facendone la sezione si trovano formati di strati oscuri concentrici. Insieme all'acido urico contengono sempre delle altre sostanze in piccola quantità, alle volte un nucleo di muco.

I calcoli di solo *urato ammonico* sono rari, piccoli, bianchi o di un giallo argilloso; *urati a base fissa* non costituiscono mai dei calcoli da soli e si trovano sempre insieme all'acido urico o ad altre sostanze.

b) *Calcoli di fosfati.* — Quelli di fosfato ammonicomagnesico sono bianchi e ricoperti di piccoli cristalli lucenti; per lo più si lasciano facilmente polverizzare, sebbene alle volte siano molto duri, semitrasparenti, e cristallini solamente nella frattura: quelli di *fosfato di calce* sono generalmente di un colore bruno chiaro, e si compongono di laminette regolari addossate l'una sull'altra.

c) *Calcoli di ossalato di calce.* — Presentano una superficie ineguale, coperta di mammelloni arrotondati in modo da assumere una forma molto simile a quella dei frutti de' gelsi; la loro tinta per lo più è bruna o di un verde nerastro; questi calcoli sono frequentissimi.

d) *Calcoli di cistina.* — Sono cristallizzati, di un color giallo pallido; hanno superficie liscia: sono molto rari.

e) *Calcoli di santina.* — Sono alle volte lisci e lucenti, alle volte sfucidi e terrosi; la loro frattura è brunastra, e vi si distinguono delle stratificazioni concentriche molto nette.

f) *Calcoli fibrinosi.* — Fu osservato dal dottor Marcet un calcolo formato di una sostanza che presentava tutti i caratteri della fibrina, e che aveva la consistenza della cera.

g) Infine Fourcroy e Vauquelin hanno trovato della silice in due calcoli, di cui l'uno conteneva il 66 per 100 di silice ed il 34 di materia organica, e Boussingault ha esaminato un calcolo urinario minerale non contenente tracce di materie organiche.

Però è da osservare che raramente si trovano dei calcoli urinarii formati di una sola sostanza; per lo più tutte queste sostanze si riuniscono fra loro in diverso modo e in diverse proporzioni per formare dei calcoli di composizione molto complessa. Noi daremo qui i risultati delle analisi di diversi calcoli urinarii tanto dell'uomo, quanto degli altri animali:

1.

Fosfato di calce	17,35
Acido urico	75,33
Materia animale	6,32
Silice	1,00
(Wurtzer)	100,00

2.

Magnesia	51,00
Silice	20,00
Fosfato di ferro	21,84
Carbonato di magnesia	4,00
Perdita	3,16
(Alemanni)	100,00

3.

Acido urico	10
Urato ammonico	40
Fosfato ammonico	5
Ossalato di calce	15
Materia animale	20
Umidità e perdita	10
(Lauguier)	100

4.

Fosfato di ammoniaca e magnesia	37,50
Fosfato calcico	22,42
Carbonato di calcio	8,25
Cloruro di sodio	1,64
Acido urico	0,50
Acqua e perdita	29,61
(H. Bischoff, *Bull. de la Soc. vaud. des scienc. nat.*, VIII, 154)	99,92

5. *Calcolo di santina.*

Santina	98
Acido urico, iposantina, guanina, cistina, ossalato calcico, ecc.	2
(F. Hoppe-Seyler, *Medic.-chemischen Untersuch.*, p. 584. Berl. 1871)	100

6. *Calcolo cistico.*

Cistina	97,5
Fosfato e ossalato di calce	2,5
(Lassaigne)	100,0

7.

	Parte est.	Nucleo
Fosfato magnesico-ammon.	81,09	74,23
— di calce	12,84	19,50
Carbonato di calce	4,70	6,21
— di magnesia	—	0,35
Sostanze organiche insol.	1,37	1,00
(Hoppe-Seyler, *Op. cit.*, p. 583. Berl. 1871)	100,00	101,29

Digitized by Google

8.

Urato di soda	9,77
Fosfato di calce	34,74
— ammonico-magnesico	38,35
Carbonato di calce	3,14
— di magnesia	2,55
Albumina	6,87
Acqua e perdita	4,58
(Lindbergson)	100,00

9. *Calcolo ferruginoso.*

Ossido di ferro	38,81
Allumina	23,00
Silice	17,25
Calce	8,02
Acqua	10,89
Perdita	2,03
(Boussingault)	100,00

10. *Calcolo renale.*

Fosfato ammonico-magnesico	83,673
— di soda	7,310
Cloruro di sodio	3,162
— ammonico	2,644
Silice	0,356
Materia albuminoide	1,120
— animale solubile nell'acqua	0,636
Perdita	1,099
(Koninck)	100,000

Tutte le analisi precedenti si riferiscono a calcoli trovati nell'uomo; ecco ora la composizione di alcuni calcoli urinarii di altri animali:

11. *Calcolo urinario di un cavallo.*

Sostanza oleosa solubile nell'etere	2,0
— bruna solubile nell'alcole	10,0
Corpi estrattivi solubili nell'acqua, cioè cloruri, solfati e mucosità della vescica	11,0
Fosfato calcico	32,0
— di magnesia	16,0
Carbonato di calce	18,0
— di magnesia	9,0
Silice e perdita	2,0
(Landerer)	100,0

12. *Calcolo urinario di cavallo.*

Fosfato di calcio	76
Carbonato di calce	22
Perdita	2
(Brandes)	100

13. *Calcolo vescicale di un bue.*

Acido silicico	20,8 a 21,2
Carbonato di calce	35,3
Magnesia	1,8

(Ritthausen, *Journal für praktische Chemie*, CII, 374)

14. *Calcolo di un montone.*

Fosfato di calcio	72
Carbonato di calce	20
Materia animale	8
(Brandes)	100

15. *Calcolo di un cane.*

Fosfato di calce	64
Fosfato ammonico-magnesiaco	30
Materia animale	6
(Brandes)	100

16. *Calcolo di un porco.*

Fosfato di calce	10
Carbonato di calce	90
(Brandes)	100

17. *Calcolo di un coniglio.*

Fosfato di calce	39
Carbonato di calce	42
Materia animale	19
(Brandes)	100

18. *Calcolo vescicale di una tortora.*

Acido urico	72,4
Ammoniaca	13,0
Calce	1,0
Corpi solubili nell'acqua	13,6
(Lassaigne)	100,0

Digitized by Google

19. *Calcolo di un pellicano.*

Acido urico e urato ammonico . . .	81,0
Fosfato di calce e di magnesia . . .	3,0
Carbonato di calcio	8,0
Sostanza gialla solubile nell'etere . .	2,0
Corpi amari estrattivi, solubili in parte nell'acqua e in parte nell'etere . .	2,0
Cloruri.	4,0
(Landerer)	100,0

2° **Calcoli prostatici.** — Questi calcoli non assumono mai un volume troppo grande, e variano da alcuni centesimi di millimetro sino alla grossezza di una testa di spillo ed alle volte di una nocciola. Secondo le analisi di Wollaston, sono formati di fosfato e carbonato calcico e di sostanze organiche azotate. Chi scrive quest'articolo ha ricevuto dalla Clinica chirurgica della R. Università di Palermo un calcolo prostatico che era formato di acido urico ed urato sodico con tracce di fosfato ammonico-magnesico ed ossalato calcico (vedi *Notizie di chirurgia pratica del dott. E. Albanese*, p. 37 delle tavole, Palermo 1869).

3° **Calcoli biliari.** — Si distinguono in cistici, epatici ed epatocistici, secondo che si trovino nella vescica biliare, nel fegato o nel canale coledoco. Per lo più sono formati di colesterina, sostanze coloranti della bile (bilirubina, bilifuscina, biliprasina e biliumina), acido colico, acido coloidinico, muco, epitelio della vescica biliare e dei canali biliari, e poi diverse sostanze minerali, come carbonati di calce, silice, ferro, manganese, rame e zinco.

La loro forma e la loro apparenza è molto variabile: ora sono cristallini e poco colorati con frattura omogenea, ora invece sono formati di strati concentrici e sono colorati di nero, o verde oscuro, o rosso bruno.

Molti calcoli biliari sono stati analizzati; daremo qui come esempi alcune di queste analisi:

1.

Colesterina	96
Sostanza colorante	3
(Chevallier)	99

2.

Colesterina	4
Sostanza colorante della bile, sostanze grasse, muco, ecc.	89
Sali minerali.	3
(Joyeux)	96

3.

Colesterina	90,82
Sostanza colorante della bile . . .	0,20
Grasso saponificabile	2,02
Muco	1,35
Sostanze della bile	0,79
Sali	0,28
Acqua	4,89
(Planta e Kékulé)	100,35

Marcet analizzò un calcolo biliare interamente formato di sali minerali.

4° **Calcoli intestinali.** — I calcoli intestinali sono rari nell'uomo, ma si trovano più comunemente negli altri animali, dove possono assumere una grossezza molto considerevole; quelli dell'uomo sono generalmente de' calcoli biliari che hanno abbandonato il luogo della loro formazione, ed allora contengono della colesterina e delle sostanze della bile. Ecco i risultati forniti all'analisi da alcuni di questi calcoli:

1. *Calcolo intestinale umano.*

Fosfato ammonico-magnesico	5
— calcico	46
Materie animali	25
Fibre legnose e resti vegetali	24
(Thomson)	100

2. *Calcolo intestinale umano.*

Fosfato ammonico-magnesico e fosfato di calce	30
Materia animale.	8
Grasso	60
(Robiquet)	98

3. *Calcolo intestinale umano.*

Stearina, elaina ed un acido particolare .	74
Sostanza analoga alla fibrina	21
Fosfato di calcio.	4
Cloruro di sodio.	1
(Lassaigne)	100

4. *Calcolo intestinale di cavallo.*

Fosfato ammonico-magnesico . . .	81,11
Sali solubili	1,50
Materie animali	1,00
Fibre legnose ed avanzi vegetali . .	0,58
Sabbia	0,60
Acqua	15,19
(Simon)	99,98

Digitized by Google

5. *Calcolo intestinale di cavallo.*

Fosfato ammonico-magnesico	73,01
Fosfato di calcio	0,02
Sali solubili	1,01
Materie animali	4,43
Grasso	0,08
Acqua	13,59
(Wurtzer)	98,14

6. *Calcolo intestinale di cavallo.*

Olio resinoso, cloruri alcalini, e sale di calce solubile	96,56
Fosfato di calcio	0,47
Solfato di calcio	0,20
Muco animale	1,37
Acqua	1,40
(Guibourt)	100,00

7. *Calcolo intestinale di cavallo.*

Il peso di questo calcolo, analizzato dal professore G. Bizio, era di circa 2 chilogrammi.

Acido silicico (con sabbia)	0,0378
Allumina	2,1209
Fosfato ammonico-magnesico	45,6693
— potassico	4,2774
— sodico	0,7607
Acqua	42,7821
Grassi e sostanze organiche	4,3337

(*Atti dell'Ist. Veneto* [3], IX, 393).

5° **Concrezioni pancreatiche.** — Lehmann ha analizzato un calcolo trovato nel canale di Wirsung e vi rinvenne una sostanza albuminoide e tracce di fosfato e carbonato di calcio.

O. Henry esaminò un calcolo pancreatico formato per $^2/_3$ di fosfato di calcio e per $^1/_3$ in parti eguali di carbonato calcico e di una materia organica azotata con tracce di sali solubili.

Colding-Bird in una concrezione pancreatica trovò 80 per 100 di fosfato di calcio, 3 per 100 di carbonato di calcio, e 7 di materie animali.

6° **Calcoli salivari.** — La saliva fra i suoi costituenti normali contiene certe sostanze che possono dar luogo alla formazione di precipitati insolubili, i quali in determinate condizioni possono formare delle concrezioni. I calcoli salivari acquistano delle dimensioni considerevoli negli erbivori; il loro colorito è biancastro; la forma e la consistenza variabilissime; alle volte sono formati per stratificazioni concentriche. Per la chimica composizione, sono principalmente formati di carbonato e fosfato di calce. Ecco qui i risultati ottenuti da diversi osservatori nell'analisi di alcuni calcoli salivari di uomo, cavallo ed asino.

1. *Calcolo salivare umano.*

Carbonato di calce	81,3
Fosfato di calce	4,1
Sali solubili nell'acqua	6,2
Materie animali	7,1
Acqua e perdita	1,3
(Wright)	100,0

2. *Calcolo salivare umano.*

Fosfato neutro di calce	94
Materia animale, formata probabilmente di ptialina e di muco salivare	4
Acqua	2
	100

3. *Calcolo salivare umano.*

Fosfato di calce	3
Carbonato di calce	84
Materia animale	9
Acqua	3
Perdita	1
(Lassaigne)	100

4. *Calcolo salivare umano.*

Fosfato di calce	75
Carbonato di calce	20
Materia animale e perdita	5
	100

5. *Calcolo salivare di cavallo.*

Carbonato di calce	80,50
Fosfato di calce	2,75
Materie animali solubili	8,60
— insolubili	4,40
Ossido di ferro e di manganese	1,00
Carbonato di soda	1,75
(Warza)	99,00

6. *Calcolo salivare di cavallo.*

Carbonato di calce	85,52
— di magnesia	7,56
Fosfato di calcio	4,40
— di magnesia	0,04
Cloruro di sodio	traccie
Materia organica azotata	2,48
(Henry)	100,00

Digitized by Google

7. *Calcolo salivare di asino.*

Carbonato di calcio	91,6
Fosfato di calcio	4,8
Materia animale	3,6
(Caventou)	100,0

7° **Calcoli pulmonari.** — Sono per lo più formati di fosfato e carbonato di calce. Ecco un'analisi fatta da Gorup-Besanez:

Muco	32,46
Grasso	17,17
Fosfato e carbonato calcici	50,37
Sali solubili	traccie
	100,00

8° **Calcoli delle vie lacrimali.** — Queste concrezioni sono poco conosciute, e non è a nostra cognizione alcuna analisi di esse.

9° **Calcoli nasali.** — Togliamo dal *Trattato di Chimica fisiologica* del sig. Gorup-Besanez le due seguenti analisi di calcoli nasali:

1.

Materia animale	23,3
Fosfato di calce	46,7
Carbonato di calce	21,7
— di magnesia	8,3
Sali solubili	traccie
(Geiger)	100,0

2.

Acqua	8,93
Materia animale	4,52
Fosfato di calce	79,56
Carbonato di calce	6,41
Sali solubili	0,58
(Brandes)	100,00

10° L'analisi di una concrezione delle tonsille fornì al sig. Laugier i seguenti risultati:

Acqua	25,0
Muco	12,5
Fosfato di calce	50,0
Carbonato di calce	12,5
	100,0

11° Un calcolo della trachea, analizzato da Préval, conteneva:

Materie animali	27,5
Fosfato di calce	60,4
Carbonato di magnesia	12,1
	100,0

12° **Acervale.** — Si dà questo nome a certe concrezioni a forma di piccoli granelli di sabbia che si rinvengono nel plesso coroideo e nella glandola pineale. Sono formati di strati concentrici; la loro superficie è talvolta liscia, ma più sovente granulosa: quando sono trattati con gli acidi lasciano una leggiera trama organica della stessa forma e colle stesse linee concentriche della concrezione. Chimicamente sono composti di carbonato e fosfato di calce principalmente e un poco di fosfato ammonico-magnesico e carbonato potassico.

13° **Simpessioni.** — Si dà questo nome a certe concrezioni che si rinvengono nelle vescicole chiuse della glandola tirioide, in quelle della milza e dei gangli linfatici, nel collo dell'utero e quasi costantemente nel liquido delle vescicole seminali. Queste concrezioni sono senza colore, rimarchevoli per la loro trasparenza; sono arrotondate e di forme piuttosto regolari; la loro massa è omogenea. Sono formate di sostanze organiche azotate.

14° **Concrezioni artritiche.** — Si dicono concrezioni artritiche o tofaciche delle concrezioni dure e bianche, che si formano alle volte intorno alle articolazioni dei gottosi; sono per lo più formate di acido urico ed urati, come si vede dalle due analisi che seguono:

1.

Acqua	8,3
Materia animale	16,7
Acido urico	16,7
Soda	16,7
Calce	8,3
Cloruro di sodio	16,7
Perdita	16,6
(Lauguier)	100,0

2.

Acqua	10,3
Cloruro di potassio	2,2
Materia animale	19,5
Acido urico	20,0
Soda	20,0
Calce	10,0
Cloruro di sodio	18,0
(Wurtzer)	100,0

CONCREZIONI VEGETALI (*chim. gen.*). — Materie dure, ora cristalline, ora amorfe, che si riscontrano

Digitized by Google

talvolta nei varii organi delle piante, e che fino ad ora non furono esaminate che per pochi casi.

Concrezioni della **bambusa arundinacea** *o bambù.* —Negli steli del bambù, graminacea gigantesca delle Indie, si riscontrano spesse volte, e precisamente nell'interno delle loro articolazioni, certe concrezioni bianche, che sono dette *tobashcir* o *tabaxir* dai nativi. Vauquelin, che le analizzò, n'estrasse 70 per 100 di silice e 30 tra potassa e calce.

Concrezioni delle pere e delle prugne. — Nella pera, nella mela cotogna, nelle prugne ed in altri frutti si formano concrezioni per l'indurimento delle cellule; ed Erdmann ne indagò la natura chimica, e trovò che risultano da una sostanza speciale, cui diede nome di *glicodruposa.*

Per ottenere la glicodruposa in istato puro si bollono le pere nell'acqua affine di rammollirle, si riducono in poltiglia chiara e si passano per setaccio di maglie mediocremente grandi. Si lavano le concrezioni per decantazione, si fanno bollire per qualche tempo con acido acetico debole, si lavano di nuovo con acqua e si purificano confricandole e lavandole con alcole e con etere. Seccando indi a 100°, ciò che rimane è glicodruposa pura, della formola

$$C^{24}H^{36}O^{16}.$$

È in granellini di colore giallo rossigno pallido. Scaldandola all'aria su lamina di platino brucia senza fondersi; se dentro cannello di vetro svolge de' vapori acri ed un acido volatile. Trattata coll'acido solforico concentrato ed a freddo, imbruna; provandola in allora coll'iodio non produce inazzurrimento. A caldo gli alcali la tingono in bruno, e gli acidi diluiti in rosso. Macinata con acido solforico concentrato, diluendo poscia con acqua, facendo bollire, poscia saturando con potassa, la soluzione che si ottiene riduce il liquido cupropotassico di Fehling. Coll'acido nitrico debole e scaldando si scioglie in parte. Non si discioglie nell'acqua, nell'alcole, nell'etere, nel cloroformio, nella benzina, nel solfuro di carbonio, negli acidi diluiti, negli alcali e nel liquido cuproammonico.

Quando si fa bollire coll'acido cloridrico di concentrazione media si scinde in glucoso e druposo, a norma della equazione:

$$\underbrace{C^{24}H^{36}O^{16}}_{\text{glicodruposo}} + 4H^2O = \underbrace{C^{12}H^{20}O^8}_{\text{druposo}} + \underbrace{2C^6H^{12}O^6}_{\text{glucoso.}}$$

Contemporaneamente sono ingenerati de' prodotti di natura umica e traccie di acido ossalico. Nella bollitura coll'acido cloridrico le concrezioni della pera non sono alterate esteriormente, tranne che acquistano un color grigio rossigno.

La *druposa* scaldata su lamina di platino incarbonisce senza fondersi e arde di fiamma splendente. Scaldandola in tubo d'assaggio distilla una materia gialla, acida, di odore pungente e che produce irritazione negli occhi. Macinata con acido solforico concentrato e bollita con acqua a lungo, fornisce un prodotto che riduce la soluzione cupro-potassica. Non è colorata dall'iodio, neppure dopo che fu trattata coll'acido solforico concentrato. È intaccata con vivacità dall'acido nitrico concentrato che la discioglie in parte. Imbrunisce coll'acido solforico a freddo. Non si discioglie nei liquidi in cui non si discioglie neppure la glicodruposa.

Facendola bollire coll'acido nitrico debole, lavandola poscia con acqua, con ammoniaca debole e bollente e con alcole, fornisce della cellulosa pura in granellini di un giallo pallido: trattanto le concrezioni sono alterate sì nella forma che nel colore. Anche i noccioli delle prugne sarebbero composti di glicodruposa.

Per ispiegare la genesi delle concrezioni nelle frutta, Erdmann suppone che una molecola di amido o di gomma, di cui sono formati i globuli nuotanti nei liquidi delle cellule, si converta in cellulosa, una seconda molecola sarebbe disossidata, ed associandosi alla prima darebbe nascimento alla druposa:

$$\underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{amido}} + C^6H^{10}O^5 - 2O = \underbrace{C^{12}H^{20}O^8}_{\text{druposa.}}$$

Eliminandosi due molecole d'acqua da due molecole di amido, rimane il residuo $C^{12}H^{16}O^8$:

$$2C^6H^{10}O^5 - 2H^2O = C^{12}H^{16}O^8,$$

il qual residuo associandosi con una molecola di druposa ingenera la glicodruposa

$$\underbrace{C^{12}H^{20}O^8}_{\text{druposa}} + C^{12}H^{16}O^8 = \underbrace{C^{24}H^{36}O^{16}}_{\text{glicodruposa.}}$$

Comunque siano interpretate le fasi successive della formazione della glicodruposa d'onde constano le concrezioni dei frutti, è fuori di dubbio che derivano da un idrato di carbonio $C^n(H^2O)^m$ cui sono sottratti acqua ed ossigeno; fatto che è in opposizione diretta con quanto succede nella maturazione delle frutta; perchè vi ha fissazione di acqua per la formazione dello zucchero nelle cellule del parenchima delle piante.

Concrezioni comuni a molti vegetali. — La ma-

Digitized by Google

teria minerale è distribuita disformemente nelle diverse parti delle piante. Nelle foglie delle *orticee*, che comprendono cinque famiglie distinte, si osservano frequenti le concrezioni calcari, e il simile si replichi nella grossezza delle pareti del cellulosio spugnoso dei noccioli di varie specie di *celtidee*, in certe specie di *caracee* e nel tessuto incrostato delle *corallinee*, le cui articolazioni flessibili sono prive di tali concrezioni. Nei noccioli delle celtidee le incrostazioni di carbonato di calce e di magnesia tengono il posto di quelle della sostanza organica che, iniettata nel cellulosio spugnoso di molti noccioli di altri frutti, gli dà consistenza, come avviene nel libro e nell'alburno, in cui le sostanze organiche incrostanti danno durezza e fragilità alle fibre legnose di cui sono formati.

Concrezioni cristalline di ossalato di calce sono diffuse universalmente nelle piante fanerogame, ed in particolare nelle foglie, intorno ai fascetti vascolari delle nervature, ed occupano un luogo somigliante negli steli, e si riscontrano in abbondanza crescente sotto gli strati epidermici e nel tessuto cellulare di parecchi cacti.

Fourcroy e Vauquelin avevano stabilito che il carbonato di calce non apparisse mai nelle piante vive, e che qualora si trovi nelle ceneri, debbasi attribuirne la genesi alla distruzione pirica dei sali organici, di base calcare, che vi sono effettivamente allorchè si sottopongono all'incenerimento. Payen più modernamente dimostrò che il detto carbonato sussiste in molte fanerogame e crittogame, perfino nelle cellule separate e negli organismi che sono circondati da tessuto pieno di sugo avente la reazione acida. Si può con facilità comprovare la verità dell'asserzione di Payen prendendo da 10 a 12 nocciuole di celtis, introducendole in campanella, sopraversandovi dell'acido cloridrico diluito con 9 volumi d'acqua e chiudendo con tappo. Cominciansi a sviluppare bollicine gasose, ed a termine di pochi istanti la tensione del gas carbonico giunge al punto da far sbalzare il turacciolo, purchè non sia calcato troppo stretto.

CONDEN (*farm.*). — Corteccia della radice di un albero che gli Annamiti usano come rimedio sovrano contro le coliche e le diarree.

Grigia all'esterno, di un bianco giallognolo nell'interno, ha odore speciale, sapore amarognolo, caldo, piperito, e più che non sia del legno. Torrefanno lievissimamente la radice, ne raschiano la corteccia e ne fanno infusione come di tè. Si adopera pure contro certe febbri intermittenti accompagnate da freddo, per eccitare il calore ed attivare la respirazione.

CONDRINA (*chim. gen.*). — Per l'azione dell'acqua sulle cartilagini si ottiene una sostanza, la quale venne confusa per molto tempo colla gelatina; Müller ne fece uno studio accurato e gli diede il nome di *condrina*.

La condrina si prepara facendo bollire per 48 ore con l'acqua le cartilagini costali dell'uomo o del bue, svaporando a consistenza sciropposa e trattando con l'etere per estrarre le sostanze grasse: anche la cornea sottoposta allo stesso trattamento fornisce della condrina.

La condrina disseccata si presenta come una massa diafana, incolora o leggermente giallastra, di consistenza cornea, insolubile nell'alcole e nell'etere, e facilmente solubile nell'acqua bollente. La soluzione della condrina è dotata di potere rotatorio; la rotazione per una soluzione leggermente alcalina è $= -213^{\circ},5$, e per una soluzione contenente un eccesso di soda è $= -552^{\circ}$ (J. de Bary, *Medicinisch-chemische Untersuchungen*, pubblicate da Hoppe-Seyler, p. 72. Berlino 1866).

La condrina bollita per molto tempo coll'acqua si trasforma in una modificazione solubile nell'acqua fredda, la quale del resto possiede tutte le reazioni della condrina.

La soluzione acquosa della condrina è precipitata da quasi tutti gli acidi, anche dagli organici; i precipitati che si ottengono con gli acidi cloridrico, solforico, azotico, fosforico, fosforoso, clorico, iodico sono solubili in un eccesso del reattivo, mentre ciò non avviene coi precipitati prodotti dagli acidi solforoso, pirofosforico, fluoridrico, carbonico, arsenico, acetico, tartrico, ossalico, citrico, succinico.

Molti sali precipitano la condrina dalla sua soluzione acquosa, come per esempio l'allume, il solfato di allumina, il solfato di ferro, il solfato di rame, l'acetato di piombo, il sottoacetato di piombo, il nitrato mercurioso, il nitrato mercurico, il cloruro ferrico, ecc. Il precipitato prodotto dall'allume, dal solfato di rame e dal cloruro ferrico si scioglie in un leggero eccesso del precipitante; gli altri sono stati poco esaminati (Trommer, *Archivio di Wirchow*, XIX, 554).

La condrina è pure precipitata dall'acqua di cloro e dall'infusione di noce di galla. Il cloruro mercurico sembra che la precipiti incompletamente.

La condrina bollita cogli alcali, e per effetto della putrefazione, fornisce leucina. Bollita con l'acido solforico, dà pure della leucina, ma punto della glico-

Digitized by Google

colla, che, come è noto, è fornita nelle medesime condizioni dalla gelatina (F. Hoppe-Seyler, *Archiv f. patholog. Anatomie*, v, 170, e R. Otto, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CXLIX, 121).

Fusa con la potassa fornisce acido ossalico, un acido volatile, un poco di leucina, ma punto della tirosina.

Bollita per molto tempo con l'acido cloridrico concentrato, la condrina si scompone dando luogo alla formazione di uno zucchero fermentescibile, che fu chiamato da De Bary *condroglucoso* (Boedeker e Fischer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CXVII, 111; e J. de Bary, *Medicinisch-chemische Untersuchungen*, pubblicate da Hoppe-Seyler, p. 73).

L'acido nitrico la trasforma in acido xantoproteico.

Facendo passare una corrente di cloro in una soluzione acquosa di condrina si forma un corpo bianco, il quale, lavato e seccato, indurisce e prende una tinta verde; contiene 7 per 100 di cloro (Schrœder, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLV, p. 52).

L'analisi della condrina ha dato i seguenti risultati:

	Dalle cartilagini dell'uomo	Dalle cartilagini di pollo	Dalla cornea
Carbonio . .	49,3	49,3	49,5
Idrogeno . .	6,6	6,6	7,1
Azoto . . .	14,4	—	14,4

La condrina contiene del solfo; la sua quantità ammonta al 0,4 per 100, secondo diverse osservazioni. Alcuni hanno rappresentato la condrina colla formola $C^{16}H^{26}Az^{4}O^{7}$; Boedeker calcola per essa la formola $C^{336}H^{308}Az^{48}O^{144}S$, e non crede del tutto improbabile che, levato il solfo come acido solforico, possa scomporsi prendendo $72H^{2}O$ e 80 in 20 equivalenti di urea, 16 di glicogeno e 2 di acido glicocolico (*Jahresbericht*, 1861, p. 810).

CONDRODITE (sin. *Humite*) (*chim. min.*). — È un bellissimo minerale del quale la condrodite e l'humite rappresentano due varietà alquanto distinte dal lato cristallografico, ma pressochè identiche per la chimica composizione. Appartiene al sistema trimetrico, e vi sono frequenti emiedrie. Il clivaggio vi è poco determinato. Talora è in nitidissimi cristallini, come quelli di humite nelle roccie del Somma, descritti dal prof. Scacchi; talora è in granuli come quelli di condrodite nei calcari lamellari di Pargas in Finlandia. Si trova pure ad Aker e Gulsjö in Svezia, a Taberg nel Vermland, a Boden in Sassonia, in Iscozia e negli Urali. È bianca, gialla, o bruna; trasparente o translucida. Infusibile al cannello. Con sal di fosforo in tubo aperto dà la reazione del fluorio. Coi fondenti dà la reazione del ferro; coll'acido solforico gelatinizza.

I. *Varietà di New Jersey*, analisi di Langstaff.
II. *Varietà di Pargas*, analisi di Rammelsberg.
III. *Varietà del Somma*, analisi di Rammelsberg.

	I.	II.	III.
Silice	32,00	33,10	36,67
Ferro	6,00	2,35	1,67
Magnesia . . .	51,00	56,61	56,83
Fluore	8,55	8,69	2,61
Acqua	2,00	—	—
	99,55	100,75	97,78

CONDUCIBILITÀ PEL CALORE DEI METALLI E DELLE LORO LEGHE PER LE APPLICAZIONI SCIENTIFICHE E INDUSTRIALI (*chim. e fis.*). — Le cognizioni relative alla facilità maggiore o minore posseduta dai metalli differenti e dalle loro leghe, onde possano trasmettere il calore che loro si comunica, ha ed acquistò coi progressi presenti delle industrie una utilità sì notevole per la costruzione dei recipienti, macchine, strumenti; ed è per soprappiù di sì manifesta importanza per le induzioni scientifiche (le quali, in ultimo conto, o per una via o per altra, guidano alle applicazioni vantaggiose), che reputammo conveniente di riferire in quest'Opera i risultati ottenuti, in proposito di tale argomento, da parecchi scienziati, ed in principal modo quelli conseguiti da Crace-Calvert e Richard Johnson, i quali specialmente diressero le loro indagini più ad iscopo pratico che ad intendimento speculativo.

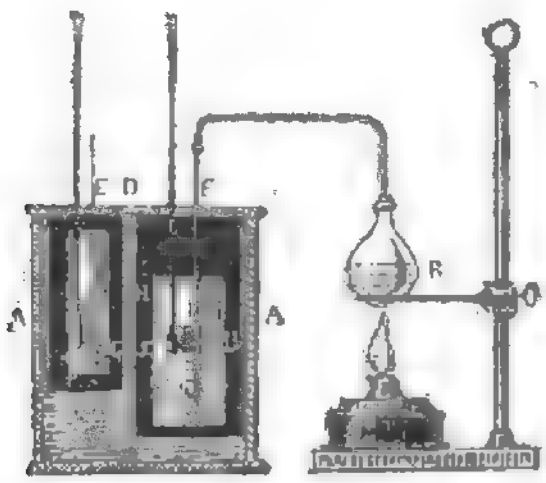
Questi due valenti sperimentatori, volendo determinare la conducibilità pel calore di tutti i metalli comuni, di settanta delle loro leghe e di trenta amalgame, dovettero cercare un metodo nuovo, dacchè quello insegnato dal Despretz, 1° non fornisce dati sicuri che per gli ottimi conduttori, quali l'oro, l'argento e il rame; 2° eseguendosi con lunghe e grosse sbarre del metallo, non torna facile procacciarsene di tutti i metalli in istato puro; 3° dovendosi incavare de' pozzetti nei quali introdurre mercurio e poscia il bulbo di un termometro, non avrebbesi potuto operare sul bronzo e l'ottone, e per le amalgame in cui, come è noto, è ingrediente fondamentale il mercurio stesso.

Il nuovo metodo escogitato consiste nell'uso di un apparecchio formato da una cassetta di abete A (fig. 1), di $0^{m},105$ di larghezza, $0^{m},165$ di lunghezza e $0^{m},220$ di altezza, con coperchio, verni-

Digitized by Google

ciata di bianco tanto al di fuori quanto al di dentro. Nell'interno stanno due vaschette, quadre, di gomma elastica vulcanizzata, le cui pareti hanno 15 millimetri di grossezza, e tra le quali la più ampia B ha

Figura 1.



52 millim. di larghezza interna, 0m,152 di profondità, e può contenere 336 c. c. di acqua; mentre la minore C ha 27 millimetri di lato per 125 di profondità, e la capacità per 90 c. c. di acqua.

Ambedue sono colorite di bianco e fasciate di ovatta, e, ad impedire viepiù l'irraggiamento del calore, stanno separate da un sepimento di abete D. Così predisposte le cose, succede sì lento il passaggio del calore dalla vaschetta B all'altra C, che durante un quarto d'ora (tempo nel quale dura un'esperienza) dalla prima, contenente 200 centimetri cubi di acqua a 90°, non fu trasmesso tanto di calore alla seconda da portarne l'acqua (che era a 16°) oltre un decimo di grado della temperatura primitiva. Essendo così evitata un'irradiazione apprezzabile, l'inalzamento della temperatura in C, quando avvenga, si dovrà attribuire unicamente al calore trasmesso dalla sbarra metallica G, posta in esperienza. La sbarra deve avere 6 centimetri di lunghezza, 1 centimetro quadrato di base, e si colloca in guisa che 1 centimetro cubo rimanga tuffato nella vaschetta B, un altro nella vaschetta C, 3 centimetri cubi siano circondati dalle pareti delle vaschette per cui trapassano, ed un ultimo, segnato H, si trovi avvolto in budellino di gomma elastica vulcanizzata. Ad impedire inoltre qualsivoglia dispersione, i lati dei fori per cui passa la sbarra sono spalmati con vernice di gomma elastica sciolta nella benzina. La sbarra è posta a 54 millimetri di distanza dal fondo di B, e a 12 millimetri dal fondo di C.

Quando si vuole procedere all'esperienza, si incomincia a tuffare le due vasche nell'acqua, affine di uguagliarne la temperatura; poi si asciugano accuratamente, si collocano nella cassetta di legno circondata di ovatta, e si versano 40 c. c. di acqua, alla temperatura del luogo, nella vasca C, che si copre col suo coperchio di gomma elastica, portante due fori, in uno dei quali si fa discendere un termometro squisito e sicuro, che segni i decimi di grado, mentre nell'altro s'introduce una sottile bacchetta di balena E, terminata da una capocchia di gomma elastica vulcanizzata, e con cui si dibatte di continuo l'acqua durante l'esperienza, affine di serbarne uniforme la temperatura. Si stende ovatta sul coperchio, si copre finalmente la vasca B, e si sta osservando il termometro per conoscere a qual punto costante si fermi il liquido termometrico, che in generale scende ad 1 grado sotto quello del luogo. Raggiunto un termine stabile, si fa entrare un altro termometro pel coperchio di B (portante pure due fori) e vi si versano 200 c. c. di acqua bollente, valendosi d'imbutino comunicante col tubo F. L'acqua suole discendere tra l'86° e l'88°; onde fa d'uopo di ricondurla a 90°, e mantenerla stabile a tal grado, valendosi di un palloncino R, tenuto in lenta ebollizione, e congiunto con F (fig. cit.). Fa d'uopo esercitarsi in precedenza, affine di acquistare la pratica indispensabile per regolare la bollitura del palloncino, acciò fornisca uniformemente il vapore occorrente alla conservazione dell'acqua in B al termine voluto e fisso della temperatura mentovata. Allorchè il vapore del palloncino cominciò a gorgogliare in B, si osserva attentamente l'asta del termometro in C, per notare il salire della colonna termometrica, e quando si vede che comincia a salire, si notano l'ora, i minuti primi ed i secondi, e si ripete la notazione 12 minuti dopo.

Frattanto si dimena la verghetta di cinque in cinque minuti, e si esamina pure il termometro negli stessi intervalli. L'acqua in B è mantenuta ad un grado di scaldamento uguale, purchè il vapore di R, nel gorgogliarvi, la sommova di continuo.

Finchè non fu collocata la sbarra metallica tra le due vaschette, l'acqua della vaschetta C non si eleva che da 0,5 a 0,7 nello spazio di mezz'ora; onde il calore di cui si accresce, quando è collocata in sito la sbarra metallica, deriva necessariamente da quello trasmesso per conducibilità dalla sbarra.

Il metodo preferito da Calvert e Johnson, sebbene non possa dirsi che fornisca risultati di piena esattezza, considerati per l'aspetto teorico, certamente ne dà dei sufficienti e più che sufficienti pel lato pratico; tanto che poterono riconoscere quale sia

Digitized by Google

l'influenza esplicata da un metallo, aggiunto ad altro nelle proporzioni ristrette di 1, 2 e 3 per 100, nel modificarne la conducibilità. Vistane anzi la delicatezza e la costanza dei resultati, non peritarono di conchiudere che, qualora abbiasi operato colle debite cautele, si arrivi a cifre le quali si discostino ben di poco dal vero effettivo.

Allorquando fu versata acqua bollente nella vasca B, e si lascia (dopo eseguita l'esperienza) a raffreddare spontaneamente, abbisognano 24 ore avanti che la temperatura del liquido e dell'apparecchio siasi equilibrata coll'ambiente. Ciò dimostra la convenienza degl'intervalli indispensabili tra esperienza ed esperienza. E siccome potrebbesi obbiettare che nel metodo descritto non fu tenuto calcolo del calore assorbito dalle pareti della vasca C, così rispondono i due autori di non essere necessario, poichè verificarono replicate volte che il calore svanito pel detto assorbimento è sì tenue da non farne conto, dacchè l'intento da raggiungere consiste non tanto nel determinare la quantità del calore assoluto comunicato per mezzo della sbarra da B a C, ma piuttosto del potere conduttore relativo posseduto dai varii metalli posti in condizioni uguali.

Affine poi di verificare con precisione la quantità del calore assorbito dal vaso, costumarono, dopo che l'acqua contenutavi era ritornata alla temperatura circostante, di versarvi 50 c. c. di acqua, a quel grado di calore che possede nel fine dell'esperienza precedente, notando quanto perda in un quarto d'ora; e, riscontratosi col fatto che si poteva lasciare a parte, dacchè non recava nocumento a riconoscere la conducibilità relativa dei metalli, non vi si diede importanza, affine di non complicare i risultati senza utile di sorta.

Ricerche sui metalli. — I metalli furono purificati con maniere descritte dai due autori, che noi riportiamo in succinto, giacchè può giovarne la notizia anche per varii casi relativi a ricerche di chimica.

Purificazione dell'oro. — Si fecero sciogliere 340 grammi d'oro quasi puro nell'acqua regia, e si svaporò fino a secco. Si ridisciolse il residuo, si feltrò e si versò nel liquido feltrato una soluzione di protosolfato di ferro. L'oro precipitò; fu lavato con acido cloridrico, indi fuso con un poco di borace e di nitro.

Purificazione dell'argento. — Fu preparato il cloruro d'argento puro, indi fatto fondere con carbonato di potassa puro.

Purificazione del rame. — Si preparò l'ossido di rame puro e fu ridotto coll'idrogeno puro; ovvero si fece deporre il rame da una soluzione di sale ramico puro, valendosi della corrente elettrica.

Purificazione dello stagno. — Si fece ricristallizzare del protocloruro di rame che aveva già cristallizzato regolarmente e nettamente una prima volta. Ottenuto scevro da metalli eterogenei, fu fatto fondere con bicarbonato di soda e nero fumo.

Purificazione del bismuto. — Fu polverizzato il bismuto, fu sciolto nell'acido nitrico concentrato, poscia feltrato per amianto. Mescolando il liquido con venti volte il volume dell'acqua, ne precipitò il sottonitrato, che poi fu lavato, seccato e ridotto con nero fumo.

Purificazione dell'antimonio. — Fu polverizzato come il bismuto, fuso con un misto di nitrato e di carbonato di soda puri: si lavò con acqua bollente l'antimoniato di soda finchè il lavacro non manifestasse la reazione alcalina; si raccolse la materia indisciolta, si seccò, si calcinò con nero fumo.

Purificazione del piombo. — Preparato del nitrato di piombo, si fece cristallizzare più volte, sinchè apparisse puro; in appresso si seccò, si calcinò, si mescolò col nero fumo l'ossido di piombo.

Purificazione dello zinco. — Fu distillato per due volte lo zinco, già scevro di arsenico, preferendo quello della *Vieille-Montagne.*

Purificazione del cadmio. — Si sciolse il metallo nell'acido cloridrico, e poscia vi si fece gorgogliare una corrente di acido solfidrico. Si lavò il solfuro con soluzione di acido solfidrico, si ridisciolse nell'acido cloridrico; vi si aggiunse carbonato di ammoniaca; si raccolse e lavò il precipitato; si seccò, mescolò con nero fumo e si fece distillare.

Quanto agli altri metalli, se li procacciarono dei più puri, quali sono forniti dal commercio.

Per preparare le sbarre, le fusero in matrice alquanto più ampia delle dimensioni stabilite, e le ridussero colla lima; pel mercurio ed il sodio si valsero di una scatoletta di lamina di ferro sottilissima, della forma e misura già note, con due forellini, in cui furono introdotti l'uno e l'altro metallo (liquefacendo il sodio sotto la benzina) e poi chiudendo i fori con vernice di gomma elastica, e determinarono la conducibilità della scatola tanto vuota quanto piena del metallo introdotto, desumendo poi dalla differenza qual fosse quella appartenente al secondo. Circa al potassio non poterono valersi dello stesso mezzo, stante che si rappiglia in globuli nel fonderlo sotto la benzina. Nella tavola seguente riassumeremo i dati comparativi che Calvert e Johnson ritrassero dalle loro esperienze.

Digitized by Google

Tavola della conducibilità pel calore dei metalli.

Nomi dei metalli	Temperatura dei 50 c. c. dell'acqua, prima che fosse cominciata l'operazione	Temperatura dei 50 c. c. dell'acqua passati quindici minuti	Conducibilità pel calorico ottenuto	Media delle esperienze eseguite	Conducibilità comparativa, considerata quella dell'argento = 1000
Argento puro.	19°, 8 19, 7	51°, 6 51, 7	31°, 8 32, 0	31°, 9	1000
Oro puro	14, 0 13, 6	45, 4 44, 8	31, 4 31, 2	31, 3	981
Oro di $\frac{999}{1000}$.	20, 3 20, 3 20, 0	47, 3 47, 0 46, 7	27, 0 26, 7 26, 7	26, 8	840
Rame laminato	19, 5 20, 0 21, 0 20, 5	46, 3 47, 1 48, 0 47, 45	26, 8 27, 4 27, 0 26, 95	26, 95	845
Rame fuso	21, 3 21, 45	47, 2 47, 3	25, 90 25, 83	25, 87	811
Mercurio	15, 0 16, 6	36, 7 38, 1	21, 7 21, 5	21, 60	677
Alluminio	18, 2 17, 7	39, 3 39, 0	21, 1 21, 3	21, 20	665
Zinco laminato	18, 4 19, 9 18, 5	39, 0 40, 2 38, 9	20, 6 20, 3 20, 4	20, 45	641
Zinco fuso verticalmente . . .	19, 6 19, 2 14, 0	39, 8 39, 1 35, 0	20, 2 19, 9 20, 0	20, 03	628
Zinco fuso orizzontalmente. . .	20, 6 20, 8	40, 0 40, 2	19, 4 19, 4	19, 40	608
Cadmio.	18, 0 16, 5	36, 5 34, 8	18, 5 18, 3	18, 40	517
Ferro dolce	18, 7 19, 05	32, 6 33, 0	13, 9 13, 9	13, 92	436
Stagno	20, 5 21, 2	34, 0 34, 6	13, 55 13, 40	13, 45	422
Acciaio	15, 2 15, 5	27, 8 28, 2	12, 6 12, 7	12, 65	397
Platino	15, 0 14, 0	27, 1 26, 2	12, 1 12, 2	12, 15	380
Sodio	14, 2 14, 1	25, 9 25, 7	11, 7 11, 6	11, 65	365
Ghisa	14, 9 15, 6	26, 4 27, 0	11, 5 11, 4	11, 45	359
Piombo	20, 5 18, 3	29, 7 27, 45	9, 20 9, 15	9, 17	287
Antimonio fuso orizzontalmente .	14, 0 14, 3	21, 5 21, 1	6, 9 6, 8	6, 85	215
Antimonio fuso verticalmente . .	19, 2 19, 8	25, 3 25, 05	6, 10 6, 15	6, 12	192
Bismuto	19, 0 18, 3	21, 00 20, 20	2, 0 1, 9	1, 95	61

Diverse condizioni in cui sono i metalli, quali lo stato molecolare, il cristallino e le impurezze contenute, influiscono talvolta notevolmente sulla loro conducibilità. Dalla tavola riportata si vede infatti che corre differenza sensibile se laminati, in isbarre e fusi, la conducibilità del rame laminato essendo di

Digitized by Google

845, mentre quella del rame fuso è di 811. Così pure lo zinco fuso verticalmente, che ha diversa la tessitura cristallina da quello fuso orizzontalmente, ha un potere conduttore di 628, mentre il secondo l'ha di 608; l'antimonio, per lo contrario, quando è fuso orizzontalmente l'ha di 215, e il fuso verticalmente di 192. Circa alla impurezza appare dalla tavola che basta 1 per 100 di argento nell'oro per ridurre il potere conduttore dell'oro puro da 981 ad 840: il mercurio con 1,25 di stagno per 100 perde un terzo circa della conducibilità; il ferro, allegato col carbone, come nell'acciaio e nella ghisa, scende da 436 a 397 e indi a 359. L'arsenico unito col rame (come sperimentarono) ne diminuisce eziandio il potere conduttore; $^1/_4$ per 100 di arsenico lo scema da 811 (potere conduttore del rame puro) a 771; $^1/_2$ per 100 a 669; 1 per 100 a 570.

Ricerche sulle leghe. — Molte e replicate esperienze furono istituite allo scopo di dedurre, col mezzo del potere conduttore dei singoli metalli e delle loro leghe, se queste debbano essere riguardate o come semplici mescolanze o come reali combinazioni chimiche; e per meglio risolvere la questione si dedicarono a preparare metalli puri, affine di sperimentarli da soli e combinati insieme.

Pare dai risultati ottenuti che siano da considerare combinazioni piuttosto che semplici mescolanze, almeno per molti casi, come si vedrà in appresso. Le leghe, rispetto alla conducibilità, possono essere divise in tre classi principali:

1° Leghe che conducono il calore in correlazione cogli equivalenti dei metalli da cui sono composte.

2° Leghe nelle quali il numero di equivalenti del metallo di conducibilità minore eccede quello degli equivalenti del metallo più conduttore, e che nondimeno posseggono la proprietà stranissima di condurre il calore come se non contenessero neppure una particella del metallo buon conduttore. Le sbarre fatte con leghe di stagno e rame, espresse in equivalenti da 1Cu+3Sn, 1Cu+4Sn sono tali quali fossero composte di solo stagno. Le leghe di piombo e bismuto, comunque la proporzione del piombo, procedendo da 3Bi+1Pb fino a 5Bi+1Pb, posseggono uguale la conducibilità, ed è similmente un fatto curioso. Tali risultati sono d'interesse speciale per gl'ingegneri, poichè si vedrà che nel caso di una lega di ottone e di bronzo non fu possibile di accrescerne la conducibilità, pure accrescendo la proporzione del metallo buon conduttore.

3° Leghe composte dei metalli mentovati di sopra, nelle quali è in soprappiù la dose del metallo buon conduttore, come in 1Sn+2Cu; 1Sn+3Cu; 1Sn+ +4Cu, nelle quali la conducibilità si palesa tutta propria di ciascuna lega, e crescente col crescere del rame, senza che le differenze stiano in correlazione coll'aumento del detto metallo.

Il sistema cristallino a cui appartiene ciascuno dei metalli componenti pare che influisca notevolmente nel modificare la conducibilità delle leghe, come pure sembra che influisca la forma cristallina che assumono le stesse leghe.

Due leghe cristalline di rame e stagno diedero: quanto alla prima (1Sn+3Cu) una conducibilità di 494, mentre il calcolo desunto dai poteri conduttori dei singoli metalli portava a 670; quanto alla seconda (1Sn+4Cu) una conducibilità di 155, e il calcolo portava a 686. Le leghe non cristallizzate danno invece un potere conduttore poco diverso da quello desunto dal calcolo: una di 1Pb+3Sn diede 375, ed una di 1Pb+4Sn, 381; il calcolo avrebbe condotto per la prima a 372, ed a 381 per la seconda, cioè ai numeri trovati sperimentalmente.

Quanto alle leghe abbondanti del metallo meno conduttore, già si avvertì che posseggono la conducibilità appartenente ad esso e non al più conduttore, entro dati limiti; ma ciò che è curiosissimo da considerare, allorchè si tratta di bronzi e leghe di stagno e rame si hanno effetti contraddicenti a qualsivoglia presunzione, eziandio nel caso in cui abbondi il metallo più conduttore ossia il rame. Operando con leghe di tale maniera si ottennero gli straordinarii risultati che sono riferiti nello specchietto seguente:

Leghe	Conducibilità trovata	Conducibilità calcolata conforme a quella dei singoli metalli
Un equiv. di stagno e 3 equiv. di rame.	494	670
Un equiv. di stagno e 4 equiv. di rame.	155	686
Un equiv. di stagno e 5 equiv. di rame.	207	705

Dubitando Calvert e Johnson che non fosse occorso qualche vacuo nelle sbarre fuse delle leghe esperimentate, prepararono la più singolare, cioè quella di 1Sn+4Cu, in modo da essere certi della sua perfetta omogeneità, e la conducibilità si mostrò quale avevano trovata. In allora provarono sbarre composte di cubetti di stagno e rame, disposti od alternamente o a due a due, ed ottennero cifre poco minori del calcolato; differenze imputabili senza dubbio alla saldatura di stagno onde erano congiunti i pezzi dei due metalli. Vollero eziandio istituire un'altra sperienza, e fu di comporre una sbarra con due sbarre longitudinali di stagno, saldata ad altre due di rame sovrapposte, e che nell'insieme contenevano uguali proporzioni dei due metalli come quelle formate di cubetti; ed osservarono con me-

Digitized by Google

raviglia che si mostrò conduttrice del calore come se fosse stata di rame solo, diffatti ottennero la cifra 829 (il rame solo dà 845). Con isbarre di rame e zinco, come la precedente, si ebbero effetti somiglianti.

Per sapere se la estensione di superficie di un metallo sovrapposto all'altro modificasse gli effetti dell'esperienza, si dispose una sbarra, composta di rame e stagno, in guisa che il rame toccasse lo stagno per metà più che nella sbarra antecedente, e si ebbe la cifra 757; mentre, come notammo, colla disposizione in cubetti erasi ottenuto 826.

Perchè poi il metallo buon conduttore cominci ad esplicare una certa preponderanza per aumentare la conducibilità sul cattivo conduttore, fa d'uopo che ne cresca la quantità cospicuamente. Lo specchietto qui unito ne è dimostrazione:

Leghe	Conducibilità osservata	Conducibilità calcolata
Un equiv. di stagno e 5 equiv. di rame.	207	705
» 10 »	307	749
» 15 »	402	768
» 20 »	465	778
» 25 »	475	784

Quanto agli ottoni (rame e zinco), ecco quali furono i risultati conseguiti, come dallo specchietto:

Leghe	Conducibilità osservata	Conducibilità calcolata
Un equiv. di rame ed 1 equiv. di zinco	688	718
» 2 »	428	687
» 3 »	531	672
» 4 »	589	663
» 5 »	595	657

Probabilmente le leghe 1 rame e 2 zinco; 1 rame e 3 zinco sono combinazioni definite, poichè sono cristallizzate perfettamente, e posseggono un potere conduttore che è loro speciale. Fra tutte le leghe esaminate la più bella è quella composta di 1 equivalente di rame ed 1 equiv. di zinco (49,32 del primo e 50,68 del secondo): ha colore d'oro magnifico e cristallizza in prismi, i quali talvolta raggiungono la lunghezza di 3 centimetri; possiede una notevole elasticità, onde fa sorpresa che fino ad ora non divenisse industriale. Ma è da avvertire che bastano pochi centesimi di differenza nelle dosi rispettive dei due metalli perchè, in cambio del bel composto, se ne abbia uno bianco e disutile.

Finalmente in riguardo alle leghe commerciali la conducibilità fu trovata come segue:

Nome della lega	Composizione	Conducibilità trovata	Conducibilità calcolata
Ottone.	Cu 64,0 Zn 50,0	558	712
Metallo da trombe e condotti	Cu 80,0 Sn 5,0 Zn 7,5 Pb 7,5	426	707
Mud plugs o metallo per chiavette da vuotare . . .	Cu 80,0 Sn 10,0 Zn 10,0	394	754
Metallo per cuscinetti grandi	Cu 82,5 Sn 12,82 Zn 5,13	345	751

È curioso come tali leghe siano sì poco conduttrici, dacchè, fatta eccezione dell'ottone, le altre non posseggono un potere conduttore che superi quelli del ferro fucinato e della ghisa. Ciò probabilissimamente deriva dalla impurezza contenuta, onde tornerebbe conto prepararle con metalli purificati opportunamente.

CONDUCIBILITÀ DEI METALLI PER L'ELETTRICO (*chim.* e *fis.*). — Siccome può tornare giovevole parecchie volte di conoscere quale sia il potere conduttore dei metalli per l'elettrico, così credemmo utile di farlo conoscere succintamente. Può dirsi in generale che tale conducibilità procede di pari passo con quella dei metalli stessi pel calore, come appare

Digitized by Google

dalle seguenti tabelle, in cui si pongono le cifre dedotte dalle esperienze di Wiedemann e Franz sulla conducibilità pel calore, in confronto con quelle desunte da Riess, Becquerel e Lenz sulla conducibilità per l'elettrico.

Nomi dei metalli	Conducibilità per l'elettrico			Conducibilità pel calore
	Riess	Becquerel	Lenz	
Argento	100	100	100	100
Rame	66,7	91,5	73,3	73,6
Oro	59,0	64,9	58,5	53,2
Ottone	18,4	»	21,5	23,6
Stagno	10,0	14,0	22,6	14,5
Ferro	12,0	12,35	13,0	11,9
Piombo	7,0	8,27	10,7	8,5
Platino	10,5	7,93	10,3	6,4
Pacfong od argentano	5,9	»	»	6,3
Bismuto	»	»	1,9	1,8

La temperatura influisce notevolmente sulla conducibilità per l'elettrico; Becquerel lo dimostrò con esperienza eseguita in confronto su metalli a 0° ed a 100° c., e Lenz tra metalli tenuti a 0°, 100° e 200°: diamo i risultati ottenuti nelle due tabelle seguenti:

Esperienze di Becquerel.

Nomi dei metalli	Potere conduttore a 0°	Potere conduttore a 100° in rapporto con quello dell'argento a 0°	Rapporti fra i poteri conduttori a 100°
Argento puro ricotto	100	71,316	100
Rame puro ricotto	91,519	64,919	91,030
Oro puro ricotto	64,960	48,489	67,992
Cadmio	24,579	17,506	24,547
Zinco	24,063	17,596	24,673
Stagno	14,014	8,657	12,139
Ferro ricotto	12,350	8,587	11,760
Piombo	8,277	5,764	8,078
Platino ricotto	7,933	6,688	9,378
Mercurio	1,7387	1,5749	2,2083

Esperienze di Lenz.

Nomi dei metalli	Temperatura		
	a 0°	a 100°	a 200°
Argento	136,25	94,45	68,72
Rame	100,00	73,00	54,82
Oro	79,79	65,20	54,49
Stagno	30,84	20,44	14,78
Ottone	29,33	24,78	21,48
Ferro	17,74	10,87	7,00
Piombo	14,62	9,61	6,76
Platino	14,16	10,93	9,00

Lo scaldamento diminuisce adunque la conducibilità elettrica nei metalli e loro leghe, come pure rimane diminuita dallo stato di crudezza; un metallo ricotto conduce meglio di un metallo che non fu addolcito col mezzo del calore. Tale almeno è la conseguenza delle esperienze istituite dal Pouillet:

Fili metallici del diametro di 0mm,3	Metallo crudo	Metallo cotto	Rapporto fra la conducibilità del metallo crudo col cotto
Argento puro	93,448	100,000	1,0701
Rame puro	89,084	91,439	1,0264
Oro puro	64,385	65,458	1,0166
Ferro	12,124	12,246	1,0101
Platino	8,042	8,147	1,0130

Dalle cifre riferite dalle tabelle riportate è manifesto che se gli autori giunsero a stabilire quali dei metalli siano migliori conduttori, quali meno, e perciò

Digitized by Google

la conducibilità relativa tra l'uno e l'altro, non vennero poi a determinare in modo assoluto la conducibilità di ciascuno, dacchè corrono troppe differenze tra le cifre date dagli uni e quelle fornite dagli altri. Ciò forse derivò o dalla maniera diversa di sperimentare, o dalle condizioni di purezza e di aggregazione molecolare di cui i singoli si valsero nelle prove istituite separatamente.

Due sono le leggi, dimostrate col fatto, circa alla resistenza che oppongono i metalli al passaggio delle correnti elettriche, una delle quali si riferisce alla lunghezza e l'altra alla grossezza o sezione del conduttore, ambedue le quali possono esprimersi colle parole di Davy: *la conducibilità di uno stesso metallo è proporzionale alla sezione del filo conduttore, ed in ragione inversa della sua lunghezza.*

Il potere conduttore dei liquidi è moltissimo al di sotto di quello dei metalli; Pouillet avrebbe trovato che il rame possiede una conducibilità la quale sarebbe 16 milioni di volte quella di una soluzione satura di solfato di rame, che è uno dei liquidi meglio conduttori, ed è 6400 milioni di volte più che quella dell'acqua distillata.

Nel quadro seguente riferiremo le conducibilità di alcune soluzioni rispetto a quelle dell'argento puro e ricotto:

Sostanze	Densità	Temperatura	Potere conduttore
Argento puro	»	0°, 00	100,000,000,000
Acqua satura di solfato di rame	1,707	9, 25	5,420
Acqua satura di cloruro di sodio a 9°,50	»	13, 40	31,520
Acqua satura di nitrato di rame	1,6008	13, 00	8,995
Acqua satura di solfato di zinco	1,4410	14, 40	5,770
Soluzione con 200 gr. di acqua e 30 gr. d'ioduro di potassio	»	12, 50	11,220
Soluzione di 220 c. c. di acqua e 20 c. c. di acido solforico concentrato	»	19, 00	88,680
Acido nitrico del commercio a 36°	»	13, 10	97,87
Soluzione di 30 gr. di protocloruro di antimonio in 120 c. c. di acqua e 100 c. c. di acido cloridrico	»	15, 00	112,010

Quanto più un corpo sarà buon conduttore dell'elettrico, opporrà meno resistenza al passaggio di esso, ed il contrario pei corpi meno conduttori: dacchè la resistenza è una proprietà inversa della conducibilità. Laonde diamo qui in uno specchietto le cifre corrispondenti alle resistenze specifiche di parecchi metalli, quali furono determinate da Edmondo Becquerel:

Resistenza specifica dei metalli al passaggio dell'elettrico, determinata a temperatura di 15° c.

Nomi dei metalli	
Argento	107,00
Rame	112,25
Oro	155,31
Cadmio	406,94
Zinco	413,84
Stagno	734,26
Palladio	714,59
Ferro	824,89
Piombo	1212,90
Platino	1243,47
Mercurio	5550,15

CONDURRITE (sin. *Rame arsenicale*) (*chim. min.*). — Varietà amorfa della domeykite. Sembra un prodotto di alterazione di altri minerali cupriferi. Si trova nella miniera di Condurre in Cornovaglia, donde il suo nome; scaldata nel tubo aperto svolge acido arsenioso, che forma un sublimato cristallino. Al cannello, dopo i fumi arsenicali, dà luogo ad un globulo malleabile, che con la soda riducesi in rame metallico. È solubile nell'acido nitrico. È nerastra, quasi terrosa.

Si riportano due analisi del Rammelsberg:

Arsenico	18,70	17,84
Rame	70,51	70,02
Ferro	0,66	—
Ganga ecc.	—	1,07
	89,87	88,93

CONFERVE (*chim. gen.*). — Alghe marine, di cui vanno lodati come agenti terapeutici la *laminaria saccarina* che è ricca d'iodio, e la *laminaria digitata* la quale n'è pure molto ricca. La prima fu usata talvolta in polvere e torrefatta come antelmintica, antiscrofolosa, ed è lodatissima da Dourvault come antistrumosa; la seconda fu proposta da Sloan d'Ayr per sostituire la spugna, essendo agente di maggior forza dilatatrice e più regolare. In Inghilterra si usa per farne scandagli, candelette e filaccia emostatica. Altre conferve servono per fili; colla conferva bulbosa si fabbrica in Cina una stoppa che,

Digitized by Google

filandola e tessendola, fornisce una stoffa che somiglia alla cotonina.

Mitscherlich avendo rivolte le sue indagini sulla *conferva glomerata*, ne studiò lo sviluppo delle cellule, disponendo le pianticcelle fra due lamine di vetro, e mantenendovi il necessario umidore col mezzo di un filo di cotone, i cui capi stavano immersi in cassulina piena d'acqua, ad un'altezza un tantino al dissotto, ma appena, della lastra di vetro.

Le cellule crebbero rapidamente, circondate da una pellicella più resistente delle cellule stesse all'azione degli acidi, di modo che stillandovi una gocciola di acido solforico, mentre il tessuto cellulare si disciolse, rimase intatta la sostanza mucilaginosa che involgeva il vegetale.

Le cellule imbruniscono in contatto dell'iodio; e quando si aggiunge acido solforico inazzurrano, poi si disciolgono e l'azzurro dilegua. Entro di esse sta una materia gelatinosa fatta verde dalla clorofilla, che si discioglie con un poco di acido cloridrico. La materia gelatinosa è imbrunita dall'iodio; resiste di più all'acido solforico, e scaldata con acido nitrico, indi trattata con ammoniaca, forma xantoproteato di ammoniaca. Nel crescere, i nocciuoli contenenti la materia gelatinosa ingrossano e diventano opachi, ed in allora l'iodio vi manifesta l'esistenza dell'amido.

Mitscherlich analizzò la detta conferva che raccolse da' serbatoi d'acqua di un giardino; e poichè conteneva sempre un poco di polvere, perciò fu costretto di analizzarla con un metodo appropriato. Da prima la seccò in tubetto di vetro pesato in precedenza; compiuto il peso della materia già disseccata, introdusse il tubetto in canna di vetro, e procedette alla combustione con una corrente di ossigeno. Nel residuo era rimasta tutta la cenere, che fu poi analizzata a parte. L'azoto fu determinato con un'analisi speciale. Nel seccarla perdette tutta l'acqua a temperatura inferiore a 120°, e resistette fino a 130° senza che si scomponesse.

Da 100 parti della conferva ottenne:

Carbonio	45,70
Idrogeno	5,83
Ossigeno	30,60
Azoto	5,60
Ceneri	12,27
	100,00

Nelle ceneri trovò:

Solfato di potassa	0,16
Cloruro di potassio	0,05
Fosfato di calce	1,53
Carbonato di calce	2,14
Carbonato di magnesia	0,62
Argilla	0,42
Sabbia / Silice	7,35 per 100

Il carbonato di calce appariva, in parte, in forma di cristallini aderenti alla superficie della pianta.

Essendo tale conferva ricca di lignoso e di principii albuminosi, e sviluppandosi con rapidità nelle fosse, finisce per comporre un deposito umico, fornito di molta virtù fertilizzante e perciò utilizzato per l'agricoltura.

CONFETTI MEDICINALI (*farm.*). — Forma di medicamenti che si compongono di un impasto di zucchero e gomma cogli ingredienti medicinali commisti, quando siano di sapore nullo od aggradevole, e che si foggiano a sferette o granelli tondeggianti, per cui hanno l'aspetto e il gusto dei confetti comuni; o che si fanno anche con involvere nello zucchero le pillole la cui ingestione svegli repugnanza nell'ammalato per l'amaro od altra sensazione spiacevole al palato che produrrebbero qualora si amministrassero svestite dello strato dolce in cui rimangono contenute.

Variano le opinioni dei più reputati farmacologi sull'utile o il disutile di ridurre le materie medicinali a forma di confetti. I contrarii oppongono che non si suole dosare con esattezza le quantità del medicamento, poichè in generale si affida ai confettieri l'operazione del confettare, nè costoro hanno la pratica e la diligenza occorrenti per dividere con precisione le masse pillolari, in modo da ottenere quella separazione perfetta in parti uguali, che strettamente abbisogna, quando in ispecie si tratti di farmachi gagliardi. Inoltre, dovendoli tenere preparati per molto tempo, cioè per uno smercio che si protrae più mesi ed anche degli anni, non si è certi che gli ingredienti non soggiacciano a qualche alterazione, sebbene difesi dall'investimento zuccheroso; dacchè si sa che negli stessi confetti comuni i pignoli irrancidiscono col tempo, ed i pezzetti di cannella e di garofano, i coriandoli, ecc. perdono a lungo andare il delicato della loro fragranza.

Per fare i confetti medicinali si procede come segue.

Confetti il cui interno o nocciolo è una pillola. — Si mettono le pillole da confetturare entro bacino stagnato, tondo, con due manichi, pei quali si tiene sospeso col mezzo di una corda ad un gancio infisso nel soffitto; vi si versa sopra una soluzione di gomma (gomma $^1/_3$, acqua $^2/_3$) tanto che basti per bagnarle, e si rimuove il bacino acciò se ne inumidiscano con uniformità. Si spolvera con zucchero fino ed anche un po' di amido, e si torna a muovere il bacino, acciò se ne coprano tutt'attorno, in modo da rimanere ben vestite. Si portano indi entro stufa a 25° c., stese sopra setaccio di crine, e si replica per tre

Digitized by Google

volte la stessa operazione. L'ultima volta si deve continuare a lungo il girare del bacino, acciò l'ultimo strato di zucchero rimanga di superficie ben liscia. Qualora si usasse la sola gomma, si avrebbe un involucro trasparente, simile alle perle fatte con mucilagine. Giova talvolta scaldare alquanto il fondo del bacino per la riuscita migliore.

Il modo di procedere ora descritto riesce pienamente qualora si abbia da confetturare una quantità notevole di pillole, almeno da cinque chilogrammi e più; per le quantità minori torna meglio di valersi di cazzeruola a fondo concavo o di una specie di scatola, come quella in cui s'inargentano le pillole, inumidirle con mucilagine chiara di gomma o con albume d'ovo, indi mescerle in una mescolanza farinosa di zucchero, amido e gomma arabica polverizzata. Con questo mezzo si confetturano anche poche pillole per volta, e si fa anche più presto che quando s'involgano nella gélatina.

Confetti o granuli per le polveri. — Dordant propose di convertire in confetti o granuli le polveri medicinali, procedendo come stiamo per esporre: si prende la polvere da granulare e s'impasta con acqua gommata (la gomma in proporzione di $^1/_{10}$ della polvere), operando in guisa che riesca uniforme ma poco duttile. Si stende su vaglio di pelle, come quelli con cui si vaglia il frumento, e vi si preme sopra con cilindro di bosso, per costringerla ad attraversare i fori. Ne cadono giù i granuli che hanno l'ugual diametro dei fori, che poi si seccano entro stufa, indi si vestono di zucchero, come fu descritto per le pillole a confetti. Per le resine, in cambio di acqua gommata, si devono impastare battendole in mortaio con alcole debole.

Si fanno confetti medicinali a base di ferro ridotto, d'aloe, di copaibe, di cubebina, di digitalina, di sali ferruginosi e mercuriali, di sostanze amare o di altro sapore spiacevole, ecc.

Confetti il cui nocciolo è una mandorla inattiva, e l'investitura di zucchero misto colla sostanza medicinale. — Si rende in polvere finissima l'ingrediente attivo, si mesce con zucchero, e se ne spolverano mandorle, pignoli, coriandoli, anici, nocciuole, in maniera da trasformarle in confetti, che poi si danno a bambini da succhiare, ingannandoli all'apparenza dei confetti comuni. Importa che l'ingrediente attivo non sia di odore o sapore sgradevole; e si aromatizzano lievemente.

Confetti privi di nocciolo centrale. — Si mesce la polvere dell'ingrediente medicinale con sciloppo di zucchero molto denso, e si scalda in bacino, sempre agitando finchè la mescolanza si rassodi e converta in una massa granulata. È con questa manovra che si preparano i confetti di zucchero ed amido, ovvero di lattina pel servigio della medicina omeopatica.

CONFEZIONI (*farm.*). — Genere di medicamenti magistrali che portano anche il nome di *elettuarii* e di *oppiati* (*vedi* ELETTUARII).

Fu molto in uso presso gli antichi la *confezione giacintina*, che è un elettuario di zafferano composto, e che ora si prepara tra gli elettuarii con ricetta molto semplificata, dacchè in altri tempi vi s'introducevano, tra gli ingredienti, i giacinti (d'onde il nome che porta) ed altre pietre preziose, alle quali si attribuivano virtù grandi ed arcane per guarire le malattie.

CONFOLENSITE (*chim. min.*). — Silicato d'allumina del gruppo delle montmorilloniti. È di colore rossastro traente al roseo: si trova a Confolens in Francia. È infusibile al cannello. Fu analizzato da Berthier:

Silice	49,5
Allumina	18,0
Magnesia	2,1
Calce	2,1
Acqua	28,0
	99,7

CONGLOMERATO (*chim. min.*). — I conglomerati formano una speciale categoria delle roccie aggregate coerenti, vale a dire di quelle roccie costituite da frammenti di diversa natura, grossezza e configurazione rilegate da un cemento. La parola *conglomerato* esprime molto bene questo modo di essere, ed il vocabolo si sarebbe benissimo potuto adottare per tutte le roccie così costituite, qualunque sia la natura e la grossezza dei frammenti; però si credette dai geologi e litologi dividerle in due grandi categorie, arenarie e conglomerate, comprendendo nelle prime quelle roccie formate da granuli pochissimo voluminosi, e fra le seconde quelle i cui elementi sono di un notevole volume. Cosicchè limitando il significato del vocabolo *conglomerato* in litologia, lo attribuiremo con Stoppani a qualunque siasi roccia che consti di frammenti rocciosi appena considerevoli, riuniti da un cemento qualunque, e ciò indipendentemente dalla forma, natura de' frammenti, e natura del cemento. Cordier chiama le roccie formate da frammenti cementati roccie conglomerate, e le divide in arenarie (a fini elementi) conglomerate, breccie e puddinghe, senza ammettere poi una netta e marcata differenza tra queste ultime forme; si considera però in generale il *conglomerato* come una roccia formata da grossi frammenti (dalla grossezza di una noce in su) tondeggianti ed ellittici come i ciottoli: *puddinga* dicesi quando i ciottoli sono di minor mole, e *breccia* o *brecciuole* se i frammenti sono angolari. Frattanto abbiamo i conglomerati di frizione che non hanno per nulla frammenti tondeggianti.

Coquand chiama *conglomerati* quelli soli di fri-

Digitized by Google

zione; le roccie costituite da ciottoli chiama *puddinghe*. Cotta invece applica il nome di *conglomerato* esclusivamente alle roccie formate da ciottoli cementati. In tale indecisione noi ci atteniamo allo stretto senso della parola, e collo Stoppani chiamiamo *conglomerato*, come più sopra già accennammo, ogni roccia che consti di frammenti rocciosi di dimensioni notevoli, riuniti da un cemento qualunque; ne stacchiamo quindi le arenarie analogamente costituite da granuli piccolissimi ed ordinariamente silicei (*vedi* GRES *ed* ARENARIE). Considerati per rispetto alla composizione, i *conglomerati* sono di molte specie, sia che tale composizione si consideri nei frammenti, o nel cemento. I ciottoli ed i frammenti possono essere di natura svariatissima, giacchè ogni roccia può trovarsi in circostanze da frammentarsi e dar luogo alla cementazione dei frammenti, alla formazione del conglomerato: però formeranno difficilmente conglomerato le roccie tenere, facili a disgregarsi o a ridursi in polvere o fanghiglia, cosicchè i frammenti dei conglomerati sono prevalentemente di quarzo, diaspro, basalto, calcare compatto e raramente di arenarie, di schisto argilloso, argilla, carbon fossile od analoghi materiali. Riguardo all'origine dei frammenti, si dirà che essi possono provenire da tutte quelle azioni che tenderanno a disgregare e ridurre a frammenti una roccia qualunque, così lacerazioni di strati, eruzioni vulcaniche, emersioni e trabocchi di roccie eruttive, terremoti, azione dell'acqua meteorica e del gelo e disgelo; abbiamo quindi frammenti formati per frane, per degradazione in posto dall'alto al basso, come vediamo in molte roccie calcari dividersi nei banchi superiori in frammenti sotto l'azione dissolvente e struggitrice degli agenti esterni; degradazione in posto per movimento del suolo, in forza del quale uno strato non pieghevole si frattura riducendosi a frammenti, oppure si lacera riempiendosi le lacerazioni di frammenti. La frammentazione in posto può provenire dalla frizione di un materiale roccioso eruttivo contro gli strati spezzati che formano la parte del canale per cui erompe; può provenire per schiacciamento, come succede per molti calcari brecciati che, soggetti a pressione, si frammentarono e gl'interstizii si riempirono di altri materiali che cementarono i frammenti. Alcuni geologi fanno appunto questa distinzione tra breccia e conglomerato, cioè nella breccia si hanno i frammenti angolari, che si toccano e sono riuniti per una specie di saldatura diretta con piccolo concorso di cemento eterogeneo, mentre i conglomerati invece sono di frammenti tondeggianti, separati gli uni dagli altri da interposto cemento eterogeneo. Una corrente di lava poi raffreddandosi dividesi nelle parti laterali e terminali in frammenti per la spinta di nuovo materiale fluido che la spinge da tergo; e i frammenti già solidi possono venire cementati dalla lava liquida, ed ove questa sia di natura alquanto diversa dalle prime consolidate, s'intende come in ultimo si avrà un vero conglomerato: sempre però nei casi sopra accennati avremo frammenti angolari, vale a dire *breccie*. Se poi dal luogo di frammentazione i materiali furono portati a distanze, rotolati dalle acque correnti, oppure dalle onde del mare sui littorali, prenderanno una forma tondeggiante od ellissoidale, ed avremo i veri conglomerati che formano i depositi di alluvioni, littorali e talora anche i sedimenti marini e lacustri a poca distanza dalla spiaggia.

La cementazione può compiersi in duplice modo, o dalle acque circolanti, imbeventi, che sciolgono la porzione superficiale dei materiali frammentarii, e coll'evaporazione depositandosi nuovamente gli elementi disciolti, questi cementano i frammenti; oppure l'acqua porta dal di fuori e deposita tra i frammenti il materiale cementizio. Nel primo caso il cemento è sempre dell'istessa natura chimica e mineralogica dei frammenti, nel secondo caso può essere anche differente; nel primo caso noi abbiamo i frammenti cariati, erosi, che presentano le traccie dell'azione solvente dell'acqua, e in questo frequentemente sono i conglomerati calcari; nel secondo invece i frammenti sono press'a poco nelle loro condizioni originarie. Il cemento può essere di svariata natura, sempre però di materiali solubili nell'acqua ad alta temperatura sotto forti pressioni, oppure semplicemente stemprabili come l'argilla. È da notarsi però che l'argilla dev'essere poi accompagnata da un altro materiale, dacchè da sola non forma cemento, giacchè rimanendo stemprabile a tutte le temperature nell'acqua, questa, che l'avrebbe depositata negl'interstizii tra frammento e frammento, ne l'asporterebbe in una successiva imbibizione. Il materiale cementizio deve essere di una sostanza solubile nell'acqua in condizioni speciali di temperatura, o pressione, e natura chimica per presenza di gas che diano all'acqua facoltà solventi, giacchè se fosse acqua nelle condizioni normali la causa stessa cementante distruggerebbe il cemento.

Lo studio dei conglomerati è importantissimo per il geologo; diffatti dall'età del conglomerato può stabilire una relativamente maggiore antichità delle roccie che ne hanno provveduti gli elementi. Queste roccie matrici trovate, si può calcolare l'intensità della forza di trasporto dal punto d'onde il frammento si originò al punto quando entrò a far parte del conglomerato: di questa stessa forza si può determinare l'esistenza e la direzione. Importante è lo studio dei conglomerati per guidare alla conoscenza di certi fenomeni idrici e plutonici da cui dipende la loro formazione.

Nei conglomerati a ciottoli di diversa natura e durezza conviene verificare la presenza d'impronte

Digitized by Google

o fessure di schiacciamento nei ciottoli per calcolare la pressione a cui poterono essere assoggettati dopo la loro formazione. La disposizione dei materiali in istratificazione regolare od irregolare può illuminarci sulla natura della massa di acqua che servì per il trasporto ed in cui il conglomerato si depositò.

Considerati sotto questi varii punti di vista e sotto quello dei fossili che possono contenere per la differente loro età, i conglomerati sono suscettivi di varie classificazioni, a seconda della natura mineralogica dei frammenti, delle origini del cemento, delle masse di acqua in cui furono depositati, del piano geologico a cui appartengono.

CONGLUTINA (*chim. gen.*). — È la materia proteica del lupino, giallo ed azzurro, e fors'anco delle mandorle dolci ed amare, e fu descritta da Ritthausen.

Si estrae dai lupini gialli, macinandoli entro mortaio di ferro, facendoli digerire a freddo con acqua alcalinulata per 12 a 24 ore, indi precipitando la soluzione con $^1/_8$ circa di acido acetico. Si decanta il liquido sovrastante, si getta su feltro il precipitato e si lava con alcole debole, cioè di 40 a 50 cent. Il precipitato si aggruma; si stacca dal feltro; si digerisce con alcole più forte, indi si tratta coll'etere finchè ne scioglie qualche cosa. Si rilava coll'alcole, si spreme, si secca nel vuoto.

I lupini posseggono una reazione acidissima, ed è per ciò che si adopera l'acqua resa alcalina, dacchè l'acido libero impedirebbe alla conglutina di disciogliersi. Ne forniscono dal 15 al 20 per 100.

La conglutina dei lupini non differisce da quella delle mandorle, tranne che contiene il doppio di solfo combinato.

È poco solubile nell'acqua fredda, solubilissima nelle soluzioni alcaline, da cui gli acidi la fanno riprecipitare inalterata. Gli acidi diluiti la disciolgono ugualmente. Quando è di fresca preparazione, o inumidita coll'acqua, ha consistenza glutinosa e aderisce con forza alle pareti dei vasi nel disseccarsi. Al calore si fonde e si decompone rigonfiando assai e lasciando un carbone porosissimo.

Fatta bollire coll'acido solforico diluito, produce acido glutammico (il 5 per 100), un altro acido che può ottenersi eziandio dalla legumina dei piselli e che Ritthausen denominò *acido legumico*, ed una terza sostanza analoga ma non identica colla leucina.

Si procede con una parte di conglutina, 3 di acido solforico e 6 di acqua; dopo la bollitura si precipita con latte di calce l'acido solforico; coll'acido ossalico la calce disciolta; l'eccesso del secondo acido facendo digerire col carbonato di piombo, feltrando e trattando in ultimo coll'acido solfidrico. Il liquido, dopo l'ultima reazione, messo a svaporare, depone tirosina, indi leucina, poi acido glutammico insieme con una sostanza amorfa. Ripigliando coll'acqua bollente il misto che contiene l'acido glutammico, questo cristallizza dalla soluzione nel raffreddare; e nell'acqua madre rimangono l'acido legumico e il corpo analogo alla leucina, che può ottenersi anche dal glutine, ed ha per formola $C^4H^7Az O^2$, o piuttosto $C^8H^{15}Az^2O^4$.

L'acido legumico (*vedi* LEGUMINA) ha per formola $2(C^8H^{14}Az^2O^6)+H^2O$ e corrisponde per composizione all'acido succinammico libero, in quanto che gli è isomerico.

Allorquando si precipita una soluzione alcalina di conglutina coll'acido acetico se ne hanno in sul principio de' fiocchi voluminosi; poscia, feltrando, un precipitato più leggiero che sembra una combinazione acetica.

Il lupino azzurro ha reazione meno acida del giallo e non fornisce che il 3 per 100 di conglutina, analoga a quella delle mandorle. — Ritthausen fece l'analisi delle quattro varietà di conglutina e n'ebbe:

	Dal lupino giallo	Dal lupino azzurro	Dalle mandorle dolci	Dalle mandorle amare
Carbonio	50,10	49,53	48,91	50,00
Idrogeno	6,82	6,85	6,63	6,70
Azoto	18,12	16,37	17,89	17,75
Solfo	0,90	0,44	0,44	0,39
Ossigeno	22,61	25,10	23,47	23,93
Ceneri	1,45	1,71	2,66	1,23
	100,00	100,00	100,00	100,00

CONI FUMIGATORII (*farm.*). — Preparati a forma di cono, contenenti un miscuglio di comburenti (per lo più il nitro) e di sostanze diverse, combustibili, e che si fanno abbruciare nella stanza occupata dall'ammalato, perchè inalendone i vapori ne riceva azione medicatrice. Sarradin ne propose diversi, per essere abbruciati notte e giorno, ardendo essi di combustione misurata e lenta, e spandendo un lieve fumo; e constano di nitro, carbone leggiero di legno, belzoino, balsamo tolutano, impastati con gomma adragante e con ioduro di solfo in mescolanza pei *coni iodurati*; con belladonna, stramonio,

Digitized by Google

digitale, oppio, canfora, zucchero, gomma di pino, ossido di zinco, cinabro, ecc.

I *coni antimiasmatici* dello stesso autore constano di:

Acido arsenioso	p.	1
Oppio	»	1
Fellandrio acquatico	»	2
Stramonio	»	8
Giusquiamo	»	8
Belladonna	»	10
Belzoino	»	8
Nitro	»	20
Gomma adragante	»	2

Si fa mucilagine colla gomma, s'incorporano gli ingredienti, si divide la massa in dieci coni, si seccano e si conservano in vaso ben tappato con entro pezzetti di calce viva, ad impedire che inumidiscano. Ugual modo di conservazione si osserva anche per i coni di altre composizioni.

CONICRITE (*chim. min.*). — Questo silicato, insieme alla pirosclerite, compone una roccia d'aspetto simile alle eufotidi, nei contorni di Portoferraio nell'isola d'Elba. È amorfo, con frattura quasi concoidale; translucido sui margini, si lascia facilmente incidere dal coltello, non superando il terzo grado di durezza. Fonde facilmente al cannello ribollendo. Si scioglie lentamente nel vetro di borace e dà la reazione del ferro. È attaccato dall'acido idroclorico, deponendosi silice polverulenta.

Analisi di Kobell.

SiO^2	35,69
Al^2O^3	17,12
FeO	1,46
MgO	22,50
CaO	12,60
H^2O	9,00
	98,37

CONIDRINA, $C^8H^{17}AzO$ (*chim. gen.*). — Alcaloide che fu estratto da Wertheim dalla cicuta (*conium maculatum*), nella quale coesiste colla coniina e colla metilconiina: differisce dalla coniina per una sola molecola d'acqua.

Per prepararla si prendono i fiori della cicuta, si esauriscono con acqua resa acidula dall'acido solforico, si concentrano alquanto i liquidi acquosi, loro si mesce o calce in eccesso o potassa caustica, indi si distilla. Nel collettore si trova la conidrina insieme con coniina ed ammoniaca.

Si neutralizza allora con acido solforico diluito il prodotto della distillazione, indi si svapora fino a consistenza sciloppo; si ripiglia con alcole assoluto il residuo, per cui rimane disgiunto il solfato di ammoniaca; si feltra e si scaccia l'alcole per evaporazione. Rimane un estratto, al quale, dopo che sia ben freddo, si aggiunge della potassa caustica in eccedenza, ed a poco a poco, e che si tratta più volte con etere. Feltrasi la soluzione eterea; si ricupera l'etere per distillazione, e poi si sottopone il residuo a distillazione frazionata in corrente d'idrogeno. Dapprima passa un miscuglio di etere e di coniina; indi coniina pura; in ultimo, verso la fine dell'operazione, si sublima la conidrina coll'aspetto di pagliuole iridescenti ed incolore, attaccate alla vôlta od al collo della storta. Si stacca la crosta cristallina; si fa raffreddare fortemente con mescolanza frigorifera e si preme in torchio fra carta bibula; si compie la purificazione collo sciegliera e cristallizzarla più volte nell'etere.

Wertheim ottenne 17 gr. circa dell'alcaloide puro da 280 chilogr. dei fiori, cioè a dire 6 gr. per 100 chilogrammi.

La cicuta la contiene non solo nei fiori, ma pur anco nei semi maturi.

È una sostanza scolorita, volatile senza scomposizione, cristallizzabile in pagliuole incolore, perlacee ed iridescenti. Esponendola al calore si fonde a 126°,65 cominciando a sublimarsi e bolle a 226°,3. Si scioglie discretamente nell'acqua, moltissimo nell'alcole e nell'etere: le soluzioni posseggono forte reazione alcalina. Scaccia l'ammoniaca di combinazione, perfino a temperatura comune. Ha lieve odore, che cresce allorquando si fa volatilizzare e che nello spandersi lontano prende somiglianza con quello della coniina.

Sperimentandola per conoscerne gli effetti fisiologici, fu riconosciuto che possiede virtù narcotica, ma più debolmente che non faccia la coniina.

È un corpo molto stabile, tanto che può essere sciolta a freddo nell'acido nitrico concentrato e farvi gorgogliare una corrente di vapori nitrosi senza che rimanga alterata; e ciò è tanto vero, che, svaporando la soluzione nel vuoto, si ottengono cristalli del nitrato di essa. Similmente quando si dirige un afflusso di vapori nitrosi sulla medesima, in istato secco, succede assorbimento con formazione di un liquido sciloppo; in allora facendo intervenire una corrente di anidride carbonica si liquefà maggiormente, e poi aggiungendo potassa caustica, l'alcaloide si depone inalterato. Neppure la potassa caustica la scompone; scaldata a 240° con barita anidra si sublima intatta; resiste perfino all'acido solforico diluito col quale sia scaldata a 200° in recipiente chiuso.

Quando si tiene, in vaso chiuso, a 100° con mercurio metallico ed in parte in istato di ossidulo, essa si converte in una massa resinosa, amarissima, solubile nell'alcole ed insolubile nell'etere.

Tanto il sodio quanto l'acido solforico le sottraggono gli elementi dell'acqua, trasformandola in co-

Digitized by Google

niina, colla quale pare che il sodio rimanga combinato. Tali reazioni conducendo a supporre che risulti da coniina associata intimamente con una molecola d'acqua, le fecero attribuire il nome di conidrina, che vuol dire coniina con acqua.

Sali di conidrina. — La conidrina si unisce facilmente cogli acidi, formando dei sali, talvolta cristallizzabili e talvolta no; neutralizza l'acidità come fa una base forte. La coniina, che è più potente, la espelle dalle combinazioni saline.

Cloridrato ed acetato. — Sono incristallizzabili, di consistenza sciloppo sa.

Solfato. — Si depone da una soluzione concentratissima in grossi cristalli incolori, solubili nell'acqua e nell'alcole.

Nitrato. — È meno solubile nell'acqua che non sia il solfato. Si può ottenere cristallizzato purchè se ne concentri la soluzione a consistenza sciloppo sa.

Cloroplatinato, $(C^8H^{17}AzO,HCl)^2PtCl^4$. — Si fa una soluzione alcolica di conidrina, si neutralizza coll'acido cloridrico e si mesce con soluzione alcolica di percloruro di platino, curando che questo sia in eccedenza; si concentra nel vuoto, al di sopra dell'acido solforico. Quando i cristalli cominciano ad apparire, si toglie di sotto della campana e se ne affretta l'evaporazione all'aria. Così operando cristallizza compiutamente; si raccolgono i cristalli, si lavano da prima con etere alcolico e poi con etere solo. Il cloroplatinato è in magnifici cristalli tabulari di colore rosso di giacinto, di 1 a 4 millimetri di lunghezza, e appartengono al sistema trimetrico.

Etilo-conidrina. — Quando si scalda in bagno maria un misto di conidrina e d'ioduro di etilo, in equivalenti uguali, avviene la soluzione dell'alcaloido, e poscia il liquido si rappiglia in pulte cristallina di *iodidrato di etilo-conidrina*, il quale è un sale incoloro, solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, e che si colora quando si vuole seccarlo, perfino nel vuoto.

Trattando l'iodidrato con ossido d'argento, precipitato di recente, si ottiene libera la etilo-conidrina, la quale ha l'aspetto di un liquido oleoso e giallo, che in ultimo si rapprende in cristalli.

Dietilo-conidrina. — Quando si fa agire l'ioduro d'etilo sulla etilo-conidrina si forma un sale in cristallini duri, che è l'iodidrato della dietilo-conidrina. Aggredendone con ossido d'argento la soluzione acquosa, il liquido diventa causticissimo, mentre si depone ioduro d'argento: svaporando nel vuoto si ha un residuo sciloppo so che attrae l'acido carbonico con avidità. La nuova base produce un *cloridrato* cristallizzabile in aghetti sottili, ed un *cloroplatinato* solubile nell'acqua bollente, da cui si depone per raffreddamento in cristalli quadrangolari di un rosso arancione.

CONIFERINA (*chim. gen.*). — Glucoside che fu scoperto da Hartig nel succhio delle conifere e studiato da Kubel.

Hartig la trovò nel cambio di varie conifere, cioè l'*abies excelsa*, l'*abies pectinata*, il *pinus strobus*, il *pinus cembra*, la *larix europæa*.

Per prepararla Kubel raccolse il cambio raschiando la superficie del legno, scortecciato di fresco, e ne spremette la raschiatura sugosa; fece bollire il liquido torbido affine di coagulare le materie albuminoidi, le quali nel loro rapprendersi traggono seco le cellule, le materie amidacee ed altre materie insolubili. Feltrò il liquido chiarificato, ch'era di sapore amaro e dolcigno ad un tempo; lo svaporò sino al quinto del volume, e la coniferina si separò in cristalli aciculari. L'acqua madre, sciloppo sa, di sapore dolcissimo, conteneva uno zucchero somigliante a quello di canna. Ridisciolse i cristalli di coniferina nell'acqua, li scolorì col nero animale, e li fece ricristallizzare nell'alcole debole.

La coniferina pura è in sottili aghetti, di uno splendore setaceo; sono effiorescenti perchè contengono acqua di cristallizzazione, la quale perdono a temperatura di 100°. Scaldandoli fino a 185° si fondono; a calore più forte imbruniscono, e finiscono per incarbonire, svolgendo odore di caramele. È poco solubile nell'acqua fredda che ne piglia 0,51 per 100; nell'acqua bollente si scioglie con facilità. Non si discioglie nell'alcole assoluto e nell'etere; si scioglie alquanto nell'alcole debole.

La soluzione acquosa possiede sapore amarognolo; svia a sinistra il piano di polarizzazione; non precipita nè l'acetato neutro di piombo nè il basico, e non colora il sesquicloruro di ferro.

Trattata a bollizione coll'acido solforico o col cloridrico, diluiti, s'intorbida, abbandonando un corpo resinoide, lievemente azzurrognolo, mentre si svolge odore di vaniglia. Il precipitato incupisce nel disseccare; si scioglie in giallo nella soda, d'onde è riprecipitato dagli acidi. Scaldandolo esala un odore aromaticissimo. Il liquido d'onde si separò il corpo resinoide è destrogiro, e contiene dello zucchero, riconoscibile col mezzo del tartrato cuprico-potassico.

La coniferina ha per formola (quando è idratata) $C^{34}H^{32}O^{12},3H^2O$.

La coniferina possiede una reazione sua propria, e perciò caratteristica. Allorchè si bagna coll'acido solforico concentrato, si colora di viola cupo, mentre la salicina, col detto reattivo, si colora di rosso vivo. Se aggiungasi un poco di acqua alla coniferina colorata dall'acido solforico, si ha un precipitato che colora il liquido di azzurro d'endaco. L'acido cloridrico a freddo scioglie la coniferina senza che appaia coloramento; ma scaldando e svaporando dà nascimento al precipitato azzurro.

L'acido solforico è un ottimo reattivo per isvelarla; e di fatto, se taglisi un pezzo di legno fresco

da un albero della famiglia delle conifere, e si tocchi coll'acido, se ne ha immediatamente la colorazione violacea.

CONIINA (sin. *Conicina*, *Conina*, *Cicutina*), $C^8H^{15}Az$ (*chim. gen.*). — Alcaloido che si estrae dalla cicuta, *conium maculatum*, e principalmente dai frutti di questa pianta non ancora bene maturi (Giesecke 1827). Accompagnano la coniina nella pianta altri due alcaloidi, la *metilconiina* e la *conidrina*.

Per preparare la coniina si pestano i semi della cicuta e si stemperano in acqua addizionata di potassa caustica, si distilla e il distillato si satura con una soluzione allungata di acido solforico, il quale separa uno strato oleoso, che viene decantato. Il liquido non oleoso si svapora a bagno maria, e si riprende con una mescolanza di 2 p. di alcole con 1 p. di etere. Il residuo denso si mescola con una soluzione concentrata di potassa e si distilla. Il distillato, infine, si dissecca sulla potassa solida, si decanta e si distilla in una corrente d'idrogeno.

Molti chimici si sono occupati dello studio della coniina, onde conoscere la sua costituzione, ma nessuno poteva riuscire ad ottenerla per sintesi. È stato il professore U. Schiff che per il primo ha fatto questo passo assai importante nella sintesi degli alcaloidi naturali. Egli, dietro i lavori di Planta e Kekulé e di Wertheim, e quindi considerando che la coniina naturale produce per ossidazione acido butirrico, pervenne all'idea di poterla ottenere per azione diretta dell'ammoniaca sull'aldeide butirrica condensata:

$$\underbrace{2C^4H^8O}_{\text{aldeide butirrica}} - H^2O = \underbrace{C^8H^{14}O}_{\text{aldeide butirrica condensata,}}$$

$$\underbrace{C^8H^{14}O}_{\text{aldeide butirrica condensata}} + AzH^3 = H^2O + \underbrace{C^8H^{15}Az}_{\text{coniina.}}$$

Non fu questa però la via che gli riusciva più propizia, poiché ne nascevano prodotti di maggiore condensazione; ma avendo messo insieme aldeide butirrica ed alcole ammoniacale, ed avendoli lasciati in contatto alla temperatura di 25 a 30° per due mesi, ed infine avendo scaldato per un giorno a 100°, da questo liquido poteva ricavare, con un processo che non starò qui a descrivere, una quantità di coniina sufficiente per studiarne le principali reazioni e le proprietà venefiche.

In questa reazione l'autore ottiene una *tetrabutirraldina* $C^{16}H^{29}AzO$, ed una *dibutirraldina* $C^8H^{17}AzO$, che separa per precipitazioni frazionate allo stato di cloroplatinati, l'ultima delle quali poi, per distillazione, la viene a scindere in acqua ed in coniina (vedi *Gazzetta Chimica Italiana*, gennaio e febbraio 1871, pag. 46):

$$\underbrace{C^8H^{17}AzO}_{\text{dibutirraldina}} - H^2O = \underbrace{C^8H^{14}Az}_{\text{coniina.}}$$

In quanto alla costituzione di questa coniina, attendiamo ulteriori notizie dal prelodato professore, poiché, com'egli dice, è grande il numero di basi isomere alla coniina, che per vie diverse si possono ottenere, e principalmente le tre seguenti, se si parte dall'adeide butirrica normale:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH^3-CH^2-CH=CH \\ CH^3-CH^2-CH^2-CH \end{matrix}\Big\rangle Az;$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH-CH^2-CH^2-CH^3 \\ \| \\ CH-CH^2-CH=CH-AzH^2 \end{matrix};$$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} CH-CH^2-CH^2-CH^3 \\ \| \\ CH-CH^2-CH^2-CH=AzH. \end{matrix}$$

La terza delle suddescritte coniine rappresenta senza dubbio la costituzione della coniina naturale, e forse anche di quella artificiale, essendo stato dimostrato da Wertheim che la coniina naturale ritiene ancora un atomo d'idrogeno sostituibile (H, tipico).

Proprietà. — La coniina naturale è un liquido incoloro, più leggiero dell'acqua, della densità di =0,878, che bolle a 212°. Secondo Wertheim, la coniina preparata coi semi freschi, rettificata e distillata fuori il contatto dell'aria, bolle a 136°,5, sotto una pressione di 739^{mm}. Kekulé e Planta hanno dimostrato che la coniina del commercio spesso contiene della metilconiina, a cui attribuiscono la causa dell'incostanza dei punti di ebollizione nelle coniine naturali.

Or le proprietà della coniina essendo date dai diversi autori in modo poco concordanti, hanno fatto sentire il bisogno di riprenderle e studiarle con maggiore attenzione, particolarmente per un esame di confronto che oggi è importante di fare colla coniina artificiale ottenuta dal prof. Schiff. A questo scopo abbiamo rettificato, sempre in una corrente d'idrogeno, una certa quantità di coniina commerciale, sino ad averla di punto di ebollizione costante; ne abbiamo studiate le principali reazioni, avendone anche determinato il potere rotatorio, sinora non dato da alcun autore.

Questa coniina è un liquido oleoso, incoloro, che per uno strato di 100^{mm} gira a destra 15°,6 pel raggio giallo; è velenosissima, il suo odore è penetrante e disaggradevole, produce dolore di capo; bolle alla temperatura di 167 a 168° (corretto), e distilla senza alterazione in una corrente d'idrogeno,

Digitized by Google

ma dopo poco ingiallisce; emette vapori alla temperatura ordinaria, e manda fumi bianchi in vicinanza di una bacchetta bagnata di acido cloridrico; è poco solubile nell'acqua, ma vi è più solubile a freddo che a caldo, sicchè s'intorbida ad un leggiero calore, come quello della mano; è solubile in tutte le proporzioni nell'alcole; l'etere ne scioglie $^1/_6$ del suo peso; gli olii fissi e gli olii essenziali la sciolgono bene. Manifesta reazioni alcaline sulla carta di tornasole.

La *coniina in soluzione acquosa*. Col *cloruro mercurico* dà abbondante precipitato bianco, che si scioglie per riscaldamento, e che si scioglie a freddo nell'acido cloridrico, dalla cui soluzione è riprecipitato per mezzo della potassa; questo precipitato, se ad alcuni è apparso sporco e resinoso, ciò è stato senza dubbio perchè la coniina conteneva impurezze di materie resinose, le quali vi si precipitavano sopra.

Col *solfato ramico* dà un precipitato verde-chiaro, che non annerisce al riscaldamento: non è vero che il precipitato è solubile in un eccesso del reattivo, ma lo sarà stato con coniine contenenti ammoniaca.

Col *percloruro di ferro*, precipitato rosso-bruno.

Col *nitrato di argento*, precipitato bianco-sporco.

Coll'*ioduro-iodurato potassico*, precipitato giallo, solubile nell'eccesso di coniina, che si rapprende alle pareti in forma di un corpo colore di chermes.

Con una soluzione alcolica d'*iodio* dà precipitato giallo che si scioglie, ma che per aggiunta di molta acqua è riprecipitato in polvere sottile, che rimane per molto tempo sospesa.

Col *cloruro d'oro*, precipitato bianco e non giallo.

Col *nitrato mercuroso*, precipitato nero.

Col *cloruro stagnoso*, precipitato bianco.

Con *acqua di cloro*, precipitato bianco solubile nell'acido cloridrico caldo.

Coll'*acido tannico*, precipitato bianco solubile in una o due gocce di acido cloridrico, che riprecipita se vi si aggiunge molto acido.

Coll'*acido picrico*, precipitato giallo color di solfo solubile a caldo.

Coll'*acido fosfomolibdico* (1), precipitato bianco-giallastro, che diviene azzurro per aggiunta di ammoniaca, e che sparisce se si scalda.

Col *cloruro di platino*, nè in soluzione acquosa, nè in soluzione alcolica concentrate, precipita il cloroplatinato che si forma. Il precipitato che alcuni ottengono è dovuto alla presenza dell'ammoniaca.

La *coniina in sostanza*. Col cloruro di platino dà un cloroplatinato giallo cristallino, solubile nell'acqua e nell'alcole.

(1) L'acido fosfomolibdico è stato preparato sciogliendo il fosfomolibdato ammonico nell'acqua regia a caldo, e svaporando la soluzione sino a cristallizzazione.

Coll'acido cloridrico gasoso a leggiero riscaldamento non si manifesta al principio nessun color porpora, ma subito appare il colore azzurro indaco. Ad un più forte riscaldamento il colore sparisce e la massa si liquefà; e se si lascia raffreddare tosto cristallizza in magnifici aghi bianchi, i quali dopo poco si liquefanno nella stessa corrente del gas acido secco.

Se si mette insieme in una capsulina una traccia di coniina, una goccia di acido fosfomolibdico e di ammoniaca, allo svaporamento si produce una intensa macchia azzurra, ch'è insolubile negli acidi.

Il fosfomolibdato ammonico sciolto nell'ammoniaca dà la identica reazione.

Se in una capsulina si mette una goccia di coniina ed una goccia di cloruro d'oro, dopo alcune ore si trova un corpo violetto insolubile negli acidi, e dell'oro metallico splendente.

Il percloruro di stagno sopra una goccia di coniina trasforma quest'ultima in cristalli bianchi, i quali per mezzo di leggiero riscaldamento si colorano in giallo arancio; questo coloramento è profondamente alterato se la coniina contiene tracce di impurezze, o se non è perfettamente incolora.

L'acido solforico concentrato, l'acido solforico con clorato di potassa, l'acido nitrico puro e l'acido nitrico fumante in nessun modo ci hanno dato quelle belle colorazioni di cui parlano varii autori; ciò forse ha luogo con coniine contenenti prodotti di ossidazione.

Avendo messe insieme soluzioni sature di coniina e di solfato di allumina, non che soluzioni variamente concentrate, ed avendole lasciate per alcuni giorni, non furono visti gli ottaedri di cui parla Ortigosa.

La coniina per semplice ossidazione produce acido butirrico; per l'azione dell'ioduro d'etile, etilconiina; e per l'azione del cianato d'etile, un'urea composta (Wurtz).

Sali di coniina. — I sali di coniina sono neutri, difficilmente cristallizzabili, solubili nell'acqua e nell'alcole, insolubili nell'etere.

Cloridrato di coniina. — Lamine incolore e deliquescenti.

Cloromercurato di coniina. — Il cloruro mercurico nella soluzione di coniina forma un precipitato insolubile nell'acqua e nell'etere, poco solubile nell'alcole.

Cloroplatinato di coniina, $(C^8H^{15}AzHCl)^2,PtCl^4$. — Prismi quadrangolari solubili nell'acqua e nell'alcole, poco solubili nell'etere, e decomponibili a 100°. Alla distillazione in presenza di un eccesso di cloruro di platino si decompone in anidride carbonica, acido butirrico, ed un olio che si concretizza; mentre rimane nella storta del platino metallico, del cloroplatinato e del cloroplatinito ammonico, ed una materia cristallizzabile in aghi setacei.

Digitized by Google

Azione del bromo e del cloro sulla coniina. — Il gas cloro sulla coniina produce vapori bianchi dell'odore di cedro. Se la massa si raffredda, cristallizza un corpo ch'è molto volatile, e solubile nell'alcole e nell'etere.

Il bromo in eccesso in contatto della coniina, sopra l'acido solforico sotto una campana, dà una massa nera, che sciolta nell'acqua e scolorata col carbone animale cristallizza. Fonde a 100°, si scioglie nell'alcole, poco nell'etere, e sembra bromidrato di coniina.

Azione dell'ioduro d'etile sulla coniina. — Se si scalda in tubi chiusi a bagno maria coniina contenente della metilconiina con ioduro d'etile, si ottengono un liquido sciropposo d'iodidrato di *etilconiina*,

$$C^8H^{14}=AzC^2H^5,HI,$$

e dei cristalli di ioduro di metiletilconiina;

$$C^8H^{14}=AzCH^3,C^2H^5I.$$

Metilconiina, $C^8H^{14}=AzCH^3$. — Scoverta da Kekulé e Planta in alcune coniine del commercio. Si può ottenerla distillando una soluzione acquosa di idrato di metiletilconiina.

$$\underbrace{C^8H^{14}AzCH^3,C^2H^5.OH}_{\text{idrato di metiletilconiina}} = H^2O + C^2H^4 + \underbrace{C^8H^{14}AzCH^3}_{\text{metilconiina.}}$$

Alcaloido liquido, volatile, rifrangente, più denso dell'acqua, poco solubile, e di reazione alcalina.

Idrato di metiletilconiina. — Si forma con facilità secondo l'equazione seguente:

$$\underbrace{2C^8H^{14}AzCH^3,C^2H^5I}_{\text{ioduro di metiletilconiina}} + Ag^2O + H^2O = \underbrace{2C^8H^{14}AzCH^3C^2H^5,OH}_{\text{idrato di metiletilconiina.}} + 2AgI$$

Quest'idrato è solubile, caustico ed amaro. Scaldato in tubi chiusi con ioduro d'etile, produce alcole e ioduro di metiletilconiina.

Sali della metiletilconiina. — Sono tutti cristallini.

Iodidrato di metiletilconiina. — Combinando direttamente ioduro d'etile e metilconiina, si ottengono aghi incolori e splendenti, solubili nell'alcole e nell'acqua, insolubili nell'etere; bolliti con potassa non si scompongono, ma coll'ossido d'argento danno idrato di metiletilconiina.

Cloridrato e nitrato di metiletilconiina. — Sali cristallini e deliquescenti.

Cloromercurato di metiletilconiina,

$$C^{14}H^{22}AzCl,3HgCl^2.$$

Trattando il cloruro di metiletilconiina con cloruro mercurico si precipitano dei cristalli bianchi solubili nell'acqua, nell'alcole e nell'etere. Se si scaldano in presenza dell'acqua fondono, ed al raffreddamento si separa un altro sale della formola

$$(C^{14}H^{22}AzCl)^2.5HgCl^2.$$

Cloraurato di metiletilconiina, $C^{14}H^{22}AzCl,AuCl^3$. — Versando del cloruro d'oro in una soluzione di cloruro di metiletilconiina, si ottiene una polvere gialla che cristallizza.

Solfato ed ossalato di metiletilconiina. — Sali cristallini e solubili nell'acqua.

Cloroplatinato di metiletilconiina,

$$(C^{14}H^{22}AzCl)^2PtCl^4.$$

Ottaedri poco solubili nell'acqua fredda, molto nell'acqua calda, insolubili nell'alcole e nell'etere.

Etilconiina, C^8H^{14},C^2H^5Az. — Se si scalda a bagno maria per circa mezz'ora in tubi chiusi della coniina esente di metilconiina con ioduro d'etile, e se il prodotto della reazione si tratta con acqua, si separa uno strato superiore, ch'è costituito dell'eccesso d'ioduro d'etile, il quale si cava fuori; nel mentre che resta una soluzione acquosa d'iodidrato di etilconiina. Se questa soluzione poi si scalda con potassa, si vedrà separarsi l'etilconiina, la quale, disseccata sul cloruro di calcio e sulla potassa, viene distillata in una corrente d'idrogeno. Essa costituisce un liquido incoloro, molto rifrangente, più leggiero dell'acqua, poco solubile in questo liquido, e dell'odore della coniina.

Sali di etilconiina. — Si ottengono per l'azione diretta degli acidi sulla etilconiina.

Iodidrato e bromidrato di etilconiina. — Sali incristallizzabili, che si ottengono per l'azione dell'ioduro o del bromuro di etile sulla coniina.

Cloridrato di etilconiina. — Mettendo nel vuoto etilconiina ed acido cloridrico concentrato, si separano cristalli microscopici molto deliquescenti.

Cloromercurato di etilconiina. — I cloridrati di etilconiina e bicloruro di mercurio danno una massa resinosa, la quale sciolta in molt'acqua bollente, pel raffreddamento cristallizza in tavole romboidali.

Cloraurato di etilconiina. — Mescolando cloridrato di etilconiina e cloruro d'oro si forma un olio rossastro, che sciolto nell'acqua bollente cristallizza in bei cristalli gialli.

Cloroplatinato di etilconiina,

$$(C^{10}H^{19}AzHCl)^2PtCl^4.$$

Polvere gialla cristallina, poco solubile in un miscuglio di alcole ed etere.

Idrato di dietilconiina, $C^8H^{14},C^2H^5,Az+C^2H^5OH$. — L'etilconiina trattata con ioduro d'etile si trasforma facilmente in ioduro di dietilconiina, massa cristallina. Se questa si decompone con ossido di

Digitized by Google

argento ed acqua, si ottiene l'idrato di dietilconiina, la cui soluzione acquosa è molto amara, alcalina e senza odore.

Sali. — *Ioduro di dietilconiina*, $C^{12}H^{24}AzI$. — Piccoli cristalli molto solubili nell'acqua e nell'alcole, poco nell'etere.

Cloromercurato di dietilconiina. — Una soluzione cloridrica di dietilconiina e di cloruro mercurico precipita fiocchi i quali, sciolti nell'acqua calda, si separano in piccolissimi cristalli.

Cloraurato di dietilconiina. — Precipitato giallo semiliquido, solubile nell'acqua, e dalla cui soluzione si separa in gocce cristalline.

Cloroplatinato di dietilconiina. — Piccoli cristalli gialli, poco solubili nell'alcole.

Azione dei vapori nitrosi sulla coniina. — Facendo agire i vapori nitrosi sulla coniina, si ottiene *azoconidrina*, la quale se si tratta con anidride fosforica forma del *conilene*.

Azoconidrina, $C^8H^{16}AzO^2$. — Così chiamata da Wertheim perchè la considera come la conidrina $C^8H^{17}AzO^2$ nella quale H è sostituito da Az, ma egli non l'ha ottenuta partendo dalla conidrina (alcaloide naturale che si trova nella cicuta). L'azoconidrina si prepara facendo passare del gas ipoazotico secco attraverso la coniina sino a saturazione, scaldando da 30 a 40° e scacciando l'eccesso del gas con anidride carbonica. Il prodotto si tratta con soluzione allungata di carbonato sodico, poi con acido cloridrico, ed infine con acqua. L'azoconidrina è una sostanza gialla ed oleosa, velenosa quanto la coniina, di odore aromatico e di sapore bruciante; è alquanto solubile e galleggia nell'acqua; è solubile negli acidi solforico, nitrico, acetico e formico concentrati. L'acido cianidrico e l'acido solforoso danno composti poco stabili. L'acido cloridrico secco nella soluzione eterea precipita cristalli splendenti. Il calore di 200°, l'acido cloridrico non nella soluzione eterea, l'idrogeno nascente ed il sodio a 180° rigenerano la coniina.

CONILENE, C^8H^{14} (*chim. gen.*). — Mescolando azoconidrina con anidride fosforica in eccesso ed interponendovi della polvere di vetro, e scaldando da 80 a 90°, si forma conilene ed un altro corpo che si separa per distillazione.

Il conilene è un liquido che bolle a 126°, pressione 738 millim.; insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, e velenoso meno della coniina. Il bromo agisce energicamente sul conilene, ma se si opera in soluzione alcolica dà *bromuro di conilene* $C^8H^{14}Br^2$, liquido insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, della densità di 1,5679 a 16°,25. Se sopra questo liquido si fa agire l'acetato d'argento a 140°, e si distilla, passa dell'*acetato di conilene* $C^8H^{14}(C^2H^3O^2)^2$, che bolle a circa 225°. Dall'acetato di conilene poi, per l'azione della potassa in polvere alla temperatura di 140°, si produce il *glicolconilenico* $C^8H^{14}(OH)^2$, che bolle a 230-240°, e galleggia nell'acqua.

Wertheim ha fatto agire anche l'ammoniaca sul bromuro di conilene, ma non ha potuto riottenere la coniina.

CONITE (*chim. min.*). — Carbonato doppio di calce e magnesia del tipo della dolomite. Si trova a Meissner, e se ne riconobbe la seguente composizione da John e da Hirzel:

Carbonato di calce . . .	28,0	27,53
» di magnesia . .	67,4	67,97
» di ferro . . .	3,5	5,05
	98,9	100,55

CONIUGATI CORPI, COMPOSTI CONIUGATI o COPULATI (*chim. gen.*). — La designazione di corpi coniugati e copulati, sebbene di conio moderno, è stata usata con differente significato da varii chimici: ma ormai ha fatto il suo tempo; e se non fosse per la storia scientifica, non varrebbe la pena di occuparsene più.

Gerhardt (1839) osservò che certi acidi, massime l'acido solforico, agendo sopra le sostanze organiche sembra vi si combinino senza scomporle, e pensò che tali combinazioni non avessero forma *binaria*, e che perciò non presentassero nulla di comune coi sali, ma differissero ben anco dai composti che si producono per sostituzione: ammise quindi che si formassero per *accoppiamento*; maniera speciale di chimica combinazione, in virtù della quale l'acido solforico poteva unirsi a sostanze organiche non atte di per sè a contrarre combinazione, ed incapaci ciò nullameno di saturarne l'acidità. Gerhardt considerò adunque come *acido copulato* il composto ($C^{10}H^{16}SO^3$) da Kane ottenuto facendo agire l'acido solforico sulla essenza di trementina; come pure l'acido $C^3H^3OSO^3$ che prende origine per l'azione dell'acido solforico sull'acetone.

Dumas e Piria (1842), prendendo per punto di partenza l'acido solfobenzoico che Mitscherlich aveva ottenuto per mezzo dell'azione dell'acido solforico sull'acido benzoico, stimarono conveniente di chiamarlo *acido coniugato* anzichè copulato: e si fecero quindi a considerare quali prodotti avrebbero origine, ove all'uno e all'altro degli acidi accoppiatisi se ne sostituisse un terzo: sostituendo all'acido benzoico l'acido acetico, essi previdero ne sarebbe venuto fuora l'acido solfoacetico di Melsens; sostituendo all'acido solforico l'acido acetico sarebbesi prodotto l'acido tartarico anidro, che secondo essi non poteva esistere che nel tartaro emetico anidro. In simil modo l'acido citrico poteva essere riguardato come costituito dall'acido acetico unito coll'acido ossalacetico. Cosicchè Dumas e Piria consideravano gli acidi organici come acidi coniugati, provenienti dalla

riunione di due o più acidi meno complessi, la cui capacità di saturazione veniva a sommarsi: ed infatti l'acido solfobenzoico era riguardato come bibasico, l'acido citrico come tribasico, ecc.

Il concetto delle combinazioni copulate o coniugate fu presto e di buon grado abbracciato dai partigiani del dualismo e della teoria elettrochimica: ai quali in verità cominciava a turbare il sonno l'altra teoria delle sostituzioni, che, sebbene nuova, andava prendendo sempre maggior terreno. E Berzelius, che in quel torno (1840-45) era di tutti i chimici europei il più stimato, si valse delle parole *coniugato* o *copulato* per designare ogni composto che non potevasi considerare formato dalla combinazione di due sostanze dotate di opposte polarità elettriche. La combinazione degli ossidi metallici cogli acidi avveniva, secondo le vedute teoriche di quel tempo, per opera della elettricità negativa degli uni e della positiva degli altri: ma nella formazione dei composti copulati una sola delle sostanze era attiva, l'altra, che diceva *copula*, era affatto passiva. Nell'acido solfobenzoico, a modo di esempio, la copula era l'acido benzoico stesso; nell'acido $C^{10}H^{16}SO^3$ di Kane era invece l'essenza di trementina, ecc.

La scuola dualistica si dette poi ad un genere di considerazioni teoriche simili, per non dire identiche, a quelle poco avanti accennate di Dumas e Piria: l'acido acetico, allora rappresentato colla formola $C^4H^3O^3$, venne riguardato come acido ossalico, C^2O^3, copulato col metile, C^2H^3; l'acido tricloracetico, $C^4Cl^3O^3$, come acido ossalico copulato con tricloruro di carbonio, C^2Cl^3, ecc.; e Berzelius si teneva tanto sicuro della propria teoria, che giunse fino ad asserire che la sostituzione dell'idrogeno per mezzo del cloro poteva effettuarsi nella copula, ma non nella sostanza attiva.

Da quel momento Gerhardt, fosse il rincrescimento di vedere la designazione di corpi coniugati usata in senso ben diverso da quello che egli avevale prima attribuito, o fosse che già conosceva giunto il tempo opportuno per far crollare dalle fondamenta l'edifizio berzeliano; fatto sta che, dopo aver messo in evidenza che era grave errore non tener conto dell'acqua che prende parte oppure si forma nelle reazioni chimiche (giacchè i così detti acidi anidri non sono acidi veri e proprii), rappresentò l'acido solforico colla formola $SO^3\ HO = SO^4H$; l'acido acetico con l'altra $C^4H^3O^3,HO = C^4H^4O^4$, e così di seguito, e riformò la prima definizione nel modo seguente: debbonsi designare come *composti coniugati* tutte quelle sostanze che formansi nell'unione di due corpi con eliminazione di acqua, e sono capaci di assimilare gli elementi dell'acqua e di riprodurre i corpi dai quali sono stati ottenuti. Gli esempi che egli allegava erano i seguenti, che traduciamo in formole moderne.

L'acido solfovinico, formato dall'alcole e dall'acido solforico:

$$C^2H^6O + SH^2O^4 = C^2H^6SO^4 + H^2O.$$

L'acido nitrobenzoico, proveniente dall'acido nitrico e dall'acido benzoico:

$$C^7H^6O^2 + AzHO^3 = C^7H^5(AzO^2)O^2 + H^2O.$$

L'etere acetico, formato dall'alcole e dall'acido acetico:

$$C^2H^6O + C^2H^4O^2 = C^4H^8O^2 + H^2O.$$

L'acido solfobenzoico, derivato dall'acido benzoico per mezzo dell'acido solforico:

$$C^7H^6O^2 + SH^2O^4 = C^7H^6SO^5 + H^2O.$$

La benzammide, proveniente dal benzoato acido di ammoniaca:

$$C^7H^6O^2 + AzH^3 = C^7H^7AzO + H^2O.$$

La definizione novella (1845) se valse a dar nuova luce all'oscuro campo delle reazioni chimiche, non potè dare alle parole *coniugati* o *copulati* un valore gran cosa meglio definito di prima, rientrando nella definizione medesima un numero sterminato di sostanze, dagli acidi sostituiti agli eteri acidi; dagli eteri agli ammidi neutri ed acidi. Più tardi si preferì il nome di *accoppiamento*, e si stabilì, nel modo migliore che era allora possibile, la legge che governa la capacità di saturazione dei prodotti che formansi per accoppiamento (vedi vol. I, pag. 41).

Molti anni dopo, e precisamente nelle generalità colle quali terminava (1856) il IV vol. del classico *Traité de chimie organique*, Gerhardt, per collegare insieme, sono le sue stesse parole, due o più sistemi di doppia scomposizione di un medesimo corpo, trovò spesso vantaggioso rappresentarlo come proveniente da un *radicale coniugato*, vale a dire composto di più radicali distinti. E considerava due maniere di radicali coniugati: per *addizione* quelli che racchiudevano tutti gli elementi dei due o dei più radicali riunitisi, come il solfofenile $C^6H^5SO^2$, che integralmente contiene il radicale fenile C^6H^5, ed il radicale solforile SO^2; per *sostituzione* gli altri contenenti una parte degli elementi di uno dei radicali costituenti, sostituiti dagli elementi degli altri radicali, come, a mo' d'esempio, è del nitrobenzoile $C^7H^4(AzO^2)O$, che deriva dal benzoile C^7H^5O per la sostituzione del nitrile AzO^2 ad un atomo di idrogeno del benzoile stesso.

I radicali della maggior parte delle combinazioni organiche venivano ritenuti come coniugati; e per induzione Gerhardt ammetteva quello che oggi è sperimentalmente dimostrato: che cioè i radicali proprii dei corpi grassi si componessero del radicale carbonile CO con un radicale alcolico:

Digitized by Google

Formile . . . . . $CO.H$
Acetile. . . . . $CO.CH^3$
Propionile . . . . . $CO.C^2H^5$
Butirrile . . . . . $CO.C^3H^7$, ecc.

Come bene apparisce, senza neppure accorgersene, il sagace chimico gettava le basi delle nuove formole colle quali oggi abbastanza bene si rappresentano graficamente i concetti positivi che abbiamo sopra la costituzione chimica dei corpi, e per mezzo delle quali si esprimono le reazioni chimiche.

La espressione *radicale coniugato* era meramente convenzionale, e diveniva superflua estendendo la rappresentazione delle molecole complesse per mezzo della teoria dei tipi.

Gerhardt, per esempio, rappresentava gli acidi ammici contenenti radicali coniugati riferendoli al tipo $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$:

Tipo primitivo	Tipo derivato	Ac. carbammico	Ac. ossammico
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}AzH^3\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}AzH^2(C\overset{\prime\prime}{O})\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}AzH^2(C^2\overset{\prime\prime}{O}{}^2)\\H\end{matrix}\right\}O.$

Ma tali acidi possono anche riferirsi al tipo misto $\left.\begin{matrix}AzH^3\\H^2O\end{matrix}\right\}$, ed in tal caso i radicali coniugati si debbono scindere in altri meno complessi, ossia costituenti.

Tipo misto	Ac. carbammico	Ac. ossammico
$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\(C\overset{\prime\prime}{O})\end{matrix}\right\}O\left\{\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}$	$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\(C^2\overset{\prime\prime}{O}{}^2)\end{matrix}\right\}O\left\{\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}$

Lo stesso dicasi di molti solfoacidi che Gerhardt considerava contenessero radicali coniugati, perchè li faceva derivare dal tipo $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$; ma che riferiti al tipo $\left\{\begin{matrix}H^2\\H\\H\end{matrix}\right\}O$, non potrebbero contenere che radicali costituenti:

Tipi	Ac. solforeso	Ac. metilsolforoso	Ac. solfofenico
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$	$(SO^2)''\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O(?)$	$(SO^2)''\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$	$(SO^2)''\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O$
$\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\(SO^2)''\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\(SO^2)''\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\(SO^2)''\\H\end{matrix}\right\}O.$

Applicando poi la stessa maniera di formole agli eteri acidi degli acidi dibasici, che si riferivano al tipo $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, e riportandoli al tipo H^4O^2, in luogo di radicali coniugati non conterrebbero che radicali costituenti, e la loro costituzione sarebbe (e ciò sta in pieno accordo colle loro proprietà) analoga a quella dei sali acidi:

Tipo	Ac. solforico	Ac. solfovinico o solfato ac. di etile	Ac. solfofenico o solfato ac. di fenile
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$H(SO^2)\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O(?)$	$C^2H^5(S\overset{\prime\prime}{O}{}^2)\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$	$C^6H^5(S\overset{\prime\prime}{O}{}^2)\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$
$\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\(S\overset{\prime\prime}{O}{}^2)\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\(S\overset{\prime\prime}{O}{}^2)\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\(S\overset{\prime\prime}{O}{}^2)\\H\end{matrix}\right\}O.$

Tali esempi bastano per dimostrare che le metamorfosi chimiche di qualsiasi composto possono essere rappresentate con formole semplici e atte ad istruttivi confronti, senza fare ricorso all'uso dei radicali coniugati.

Non dobbiamo tuttavia tralasciar di notare che vi sono alcuni pochi composti prodotti dall'azione dell'acido solforico sopra i corpi organici (la stessa classe, in verità, alla quale era applicata originariamente la voce *coniugato*), che alcuni chimici suppongono possedere alcune peculiari proprietà che hanno diritto a questo nome.

Una qualità distintiva di un vero *acido coniugato* si vuol riconoscere dalla maggiore prominenza comparativa del radicale composto che contiene, e dalla stabilità che possiede quel radicale nel passare da un tipo ad un altro senza minimamente scomporsi. In questo modo l'acido *solfofenilico* è trasformato dal *pentacloruro* di fosforo in cloruro di *solfofenile*, e questo dall'azione dell'ammoniaca in *solfofenilammide*:

Acido solfofenilico	Cloruro di solfofenile	Ammide solfofenilica
$C^6H^5(SO^2)\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$	$C^6H^5(SO^2)Cl$	$C^6H^5(SO^2)\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Az.$

Qui il radicale $C^6H^5(SO^2)$, che trovasi nei tre

Digitized by Google

composti, dicesi *congiunto*. Si può tuttavia dimostrare che la formazione del cloruro dall'acido ha luogo affatto nella solita maniera, senza assumere alcuna particolare solidità in questo radicale. L'azione del cloruro di fosforo sopra gli acidi ed altri ossidi consiste nella sostituzione di O, nel tipo H^2O, per Cl^2, avendo per risultato la formazione di due cloruri separati, poiché il legame che teneva insieme i due atomi d'idrogeno od i loro equivalenti nel tipo H^2O è scomposto; così:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \text{ dà } \frac{HCl}{HCl}; \quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O \text{ dà } \frac{C^2H^3O.Cl}{HCl}.$$

Similmente, se rappresentiamo l'acido solfofenico per mezzo di una formola modellata sul tipo misto $\left.\begin{matrix}H^2O\\H^2\end{matrix}\right\}$, noi troviamo che l'

Tipo	Acido solforico	Tipo	Acido cloridrosolforico
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\(SO^2)''\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\HCl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\(SO^2)\\Cl\end{matrix}\right\}O$

Se si dovesse ritenere l'acido solfofenico come *coniugato*, a cagione della formazione del cloruro di solfofenile, l'acido solforico dovrebbe pure ritenersi qual acido *coniugato* per ragione della formazione dell'acido cloridrosolforico:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H(SO^2)O\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{acido solforico}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^5(SO^2)O\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{ac. solfofenico.}}$$

L'acido cloridrosolforico si riterrebbe allora come il cloruro del medesimo radicale, cioè $H(SO^2)O.Cl$; infatti, quando è posto a contatto coll'acqua riproduce dell'acido solforico, come il cloruro di solfofenile riproduce l'acido solfofenico (Kékulé).

Un'altra classe di acidi, alla quale si applica ancora la designazione di *coniugato*, include quelli che risultano dall'azione dell'acido solforico, specialmente dell'acido fumante, sopra certi corpi organici. Ma anche siffatti prodotti possono avere formole identiche a quelle sopra adottate. Valga l'esempio dell'acido solfoacetico e dell'acido solfobenzoico:

Tipi	Ac. acetico	Ac. benzoico
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^7H^5O)'\\H\end{matrix}\right\}O$
	Ac. solfoacetico	**Ac. solfobenzoico**
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^2O)''\\(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^7H^4O)''\\(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O$

Acido solfofenico		Cloruro di solfofenile
$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\(SO^2)\\H\end{matrix}\right\}O$	dà	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\(SO)^2Cl\end{matrix}\right\}$ HCl.

Il cloruro appartiene al tipo misto $\left.\begin{matrix}H^2\\HCl\end{matrix}\right\}$, le due molecole H^2 ed HCl trovandosi riunite dal radicale $\overset{\prime\prime}{SO^2}$ precisamente come lo erano le due molecole H^2 ed H^2O nell'acido primitivo.

Infatti, il cloruro di solfofenile ha la stessa relazione coll'acido solfofenico che l'acido cloridrosolforico (SO^2HCl) (composto che formasi per l'azione del pentacloruro di fosforo sull'acido solforico) con l'acido solforico ordinario:

Tipo	Acido solfofenilico	Tipo	Cloruro di solfofenile
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\(SO^2)''\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\HCl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\(SO^2)''Cl\end{matrix}\right\}$

Questi solfoacidi derivano dall'acido acetico e dall'acido benzoico, come l'acido isetionico $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O$ deriva dall'alcole $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$. Ora quest'ultimo acido si può ottenere anche facendo agire l'acqua sul solfato di carbile $C^2H^4S^2O^6 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)\\(SO^2)''\\(SO^2)''\end{matrix}\right\}O$, che si forma per l'addizione dell'anidride solforica coll'etilene. In questa seconda maniera di formazione i radicali non subiscono nessun cambiamento: e perciò, se fosse necessario ammettere la *copulazione* dei radicali, l'acido isetionico dovrebbe ritenersi come coniugato, o non coniugato, secondo che si preparasse o con l'alcole, o con l'etilene.

Dal fin qui detto ci pare si possa facilmente inferire che ormai la designazione di corpi *copulati* o *coniugati* non è in alcun modo più necessaria; poichè siffatti corpi si formano seguendo le stesse leggi di tutte le combinazioni chimiche, posseggono reazioni generali consimili agli altri corpi, e le leggi della loro valenza si possono bene spiegare al pari di quelli che non si ritengono come copulati.

CONNETTIVO TESSUTO (*chim. gen.*). — Nome che si dà a quel tessuto il quale chimicamente si assomiglia alla cartilagine, sebbene di un carattere più semplice, e comprende non solo la sostanza cellulare o porosa che può essere facilmente empita con aria, ma unisce insieme i varii organi e tessuti dell'organismo animale, detti particolarmente tessuto cellulare, e pur anco quegli elementi morfologici i

Digitized by Google

quali costituiscono la base solida del maggior numero delle membrane animali, ed i legamenti del tessuto che connette gli organi fra di loro formando un reticolato di maglie di varia grandezza. Consta di lunghe fibre sottili, del diametro di 0,0003 a 0,0005'', per la più parte unite in fascetti: fu detto *amorfo* da Henle, e *tessuto connettivo areolare o floscio* da Kölliker. Questo tessuto passa gradatamente ad una varietà più solida, distinta coll'epiteto di *formata* da Henle e di *compatta* da Kölliker; varietà la quale costituisce la base dei tendini, dei legamenti, delle membrane fibrose, della fascia muscolare, gl'inviluppi di molti organi molli, come la *dura-madre* ed il *nevrolemma*, le membrane sierose e sinoviali, i canali delle vene, le così dette membrane vascolari, come la *pia madre*, la *coroidea* ecc., le cartilagini intrarticolari, ecc.

Il vero tessuto connettivo è misto costantemente con vaserelli, nervi, cellule adipose, fibre elastiche, e frequentemente eziandio con fibre muscolari non messe a nudo, da cui non può essere separato meccanicamente, onde è reso molto difficile di farne lo studio chimico. Tuttavolta, istituitane l'analisi, parrebbe che fosse identico per la composizione colla gelatina.

Immerso nell'acqua bollente, si contrae alquanto dapprima, indi si gonfia come fa la gelatina, e si discioglie prolungando la bollitura, per formare una soluzione gelatinosa. Quando nell'acqua si contenga un poco di acido o di alcali, la detta trasformazione si compie più rapidamente.

La quale tuttavolta è piuttosto d'indole chimica che fisica, dacchè tanto esso quanto tutti gli altri tessuti gelatinosi posseggono essenzialmente una composizione non diversa da quella della gelatina, siccome appare dalle analisi di Scherer e di Mulder.

	Scherer				Mulder	
	Colla di pesce	Tendini	Tendini	Sclerotica	Gelatina di corno di cervo	Gelatina di colla di pesce
Carbonio	50,557	50,774	49,563	50,995	50,05	50,76
Idrogeno	6,903	7,152	7,148	7,075	6,64	6,64
Azoto	18,790	18,230	18,470	18,723	18,39	18,31
Ossigeno	23,570	23,754	24,819	23,207	24,92	24,29

Il tessuto connettivo non si discioglie nell'acido acetico concentrato, ma vi si gonfia e diventa trasparente; se aggiungesi acqua e si scalda, in allora si compie la soluzione. Tale soluzione acetica non è poi precipitata dal prussiato rosso nè dal prussiato giallo di potassa.

Nell'acido acetico diluito le fibre del tessuto connettivo si gonfiano pure, divengono trasparenti e non visibili, ma non vi si disciolgono se non facendo bollire per varie ore; diluendo con acqua pura o neutralizzando l'acido con ammoniaca, ricompaiono nella loro forma primitiva. Siccome poi molti degli altri elementi che accompagnano il tessuto connettivo non sono resi invisibili dall'acido acetico, perciò se ne trasse partito nelle osservazioni istologiche, per riconoscerli più distintamente.

Cogli alcali le fibre si gonfiano e pigliano la forma gelatinosa; quando l'azione alcalina seguitò per un certo tempo, se aggiungesi dell'acqua esse non ricompaiono e rimangono disciolte.

Il *tessuto connettivo embrionale* o *tessuto mucoso* di Wirchow non produce gelatina quando si fa bollire con acqua, come fu verificato da Scherer; e consiste in una speciale sostanza intracellulare, aggiunta alle cellule fusiformi, la quale, quando sia digerita coll'acqua, ingenera albumina insieme con una materia gelatinosa o mucosa. Schwann e Schlossberger, che ne studiarono successivamente la composizione, non ottennero gelatina quando lo trattarono colla decozione, e credettero perciò che risulti di sostanza proteica. Il tessuto connettivo embrionale nelle neoformazioni patologiche possiede una composizione chimica somigliante, per cui si potrebbe fare un'approssimazione tra quella del tessuto connettivo embrionale e quella delle cartilagini non isviluppate. Siccome poi il tessuto connettivo adulto si muta parzialmente in glutina per la cottura, così è da supporre che nel tempo in cui si passa dal periodo embrionale allo sviluppo completo del tessuto la sostanza fondamentale albuminoide si trasformi in sostanza collagena. Ma ci sono poi ignote le maniere per le quali si opera tale trasformazione, dacchè i chimici non giunsero per anco a convertire in sostanze collagene le sostanze proteiche. La composizione chimica poi di tutti i tessuti della sostanza connettiva fibrillare ci è ignota, meno quella della cornea.

La sostanza fondamentale del tessuto connettivo non si altera nell'acqua fredda, nell'alcole e nell'etere. Trattata coll'acido acetico a freddo, si gonfia come fa la gelatina, ma non si discioglie se non dopo di essere stata per lungo tempo all'azione del calore; trasformazione la quale si compie in tempi diversi per le diverse parti che formano il tessuto.

Digitized by Google

È poi ignoto come avvenga il mutare del tessuto collageno in glutina, dacchè la composizione del tessuto connettivo normale non è diversa da quella della colla che se ne ritrae quando si fa bollire.

Torna poi impossibile di determinare in qualsivoglia maniera la composizione della sostanza intracellulare, non avendosi mezzo di separarla dai composti del tessuto, dalle fibre elastiche, dalle cellule adipose, vaserelli, nervi, ecc. La sostanza che unisce le fibrille si scioglie nell'acqua di barita ed in quella di calce; le fibrille stesse, studiate nei tendini, forniscono una sostanza albuminoide, la quale dà una reazione sua propria.

La composizione chimica dei corpuscoli del tessuto connettivo è pur malissimo conosciuta, e fu dedotta dal modo di reagire che manifestavano, osservandoli col microscopio. I noccioli resistono all'azione dell'acido acetico; il protoplasma, alterato facilmente dall'acqua, resiste agli acidi per lungo tempo, e resiste eziandio agli acidi minerali allorquando la sostanza intracellulare fondamentale è ridotta in vera poltiglia o già disciolta. Si giovò di questo mezzo per isolare le cellule dal tessuto connettivo ed i reticolati che formano, e si adoprano gli acidi solforico, o nitrico, o cloridrico. Quando si fa bollire il tessuto con alcole reso acido dall'acido cloridrico, e che poscia si pone a macerare nell'acqua, il protoplasma delle cellule resiste, ma la sostanza fondamentale si discioglie e le fibre elastiche si riducono in frammenti. La potassa caustica scioglie le cellule rapidamente, onde se ne trae partito per cercare gli elementi elastici dei tessuti, lo studio dei quali tuttavia deve farsi nel ligamento cervicale, in cui sono predominanti.

Le membrane omogenee elastiche dei vasi di grosso calibro e la sostanza fondamentale amorfa di certi reticolati elastici mostrano analogie con quelli del tessuto elastico ordinario. Gl'inviluppi omogenei che circondano certi fascetti di tessuto connettivo paiono formati di sostanza collagena; si sciolgono in effetto nelle soluzioni alcaline: in altri casi constano di materia elastica. Le laminette trasparenti che fanno limite alle membrane connettive posseggono ugualmente una composizione variabile; la membrana di Dechemet della cornea è elastica; la membrana trasparente anteriore e le membrane della base sono di sostanza collagena.

Il tessuto connettivo, durante la vita, è bagnato da un po' di liquido, che deve manifestamente contenere gli elementi nutritivi ed i prodotti di disassimilazione del tessuto, ed il cui eccesso, uscito dal sistema vascolare sanguigno, è assorbito dal sistema linfatico, le cui vie di nascimento stanno sparse pel tessuto connettivo; ma vi è troppo scarso perchè torni possibile di raccoglierne quantità sufficiente da farne l'analisi chimica.

Le cavità sierose contengono un liquido analogo, più o meno copioso, il quale può essere considerato come un trasudamento del liquido intracellulare del sangue: contiene albumina, fibrina o sostanza fibrinogena (Schmidt), materie estrattive e sangue. Gorup-Besanez e Lehmann ne studiarono la composizione, avendolo raccolto dal pericardio dei suppliziati. Quello raccolto dal primo, in due casi, era lievemente alcalino e di colore giallognolo, e conteneva:

	I.	II.
Acqua	968,83	955,13
Albumina.	21,62	24,68
Fibrina	—	0,81
Materia estrattiva . .	8,21	12,69
Sali	7,34	6,69
	100,00	100,00
E vi erano di		
Parti solide	37,17	44,87

Lehmann riuscì a risultati differenti:

Acqua	989,39
Materie organiche	0,93
Albumina	8,79
Sostanze minerali	0,89
	1000,00

CONSERVATRICI MATERIE DELLE SOSTANZE ORGANICHE (*chim. tecn.*). — L'importanza che hanno i processi per la conservazione delle sostanze organiche, in ispecie delle animali ed alimentari, e la qualità posseduta a tale effetto da parecchi composti salini ed acidi, meritavano uno studio comparativo, da cui riconoscere quale tra i detti composti manifesti maggiore il potere antisettico, e quale risulti degno di particolare applicazione per impedire la putrefazione delle carni, mantenendone ad un tempo il gusto, il colore e la morbidezza. Circa alla conservazione delle sostanze alimentari fu già trattato in quest'Opera nel vol. I, pag. 610 e seg.; qui aggiungeremo i particolari sulla efficacia comparativa delle materie conservatrici quali ci sono forniti dalle esperienze di Pierkowski.

Cinquantaquattro furono i composti tra salini ed acidi di cui il Pierkowski esaminò il potere antisettico, e sono:

Cloruro di sodio	Cloruro di zinco
» di potassio	» di ammoniaca
» di bario	Solfato di soda
» di calcio	» di potassa
» di stagno	» di ammoniaca
» di mercurio	» di allumina
» di rame	» di magnesia
» di manganese	» di zinco

Digitized by Google

Solfato di ferro
» di rame
Allume di soda
» di potassa
Acetato di soda
» di potassa
» di ammoniaca
» di barita
» di calce
» di magnesia
» di piombo
Nitrato di soda
» di potassa
» di ammoniaca
» di barita
» di stronziana
» di piombo
» di anilina
Fosfato di soda
Fosfato di potassa
» di ammoniaca
Carbonato di soda
» di potassa
Ossalato di soda
» di ammoniaca
Cromato di potassa
Bicromato di potassa
Arseniato di soda
» di potassa
Solfito di soda
» di potassa
Iposolfito di soda
Clorato di potassa
Acido fenico
» tartarico
» acetico
» arsenioso

Le esperienze comparative furono fatte con 54 pezzetti di carne di bue, del peso per ciascun pezzo di 50 grammi, spolverati separatamente con 10 gr. di ciascuno dei sali ed acidi nominati, tenendo ogni cosa entro cantina di temperatura quasi costante (da 10 a 12° c.) ed in atmosfera alquanto umida. Lo stato igrometrico dell'ambiente era necessario, dacchè, qualora la carne si fosse disseccata, avrebbe cessato di decomporsi. La proporzione del 10 per 50 della sostanza salina relativamente alla carne fu preferita ad altra, perchè le carni salate del commercio contengono in media il 20 per 100 di sale comune.

Dall'andamento dell'esperienza fu verificato che 19 dei sali adoperati non si mostrarono punto antisettici, e furono i due *allumi*; i *solfati di allumina, di soda, di potassa, di magnesia* e *di ammoniaca;* il *fosfato di soda;* i *nitrati di stronziana, di barita* e *di ammoniaca;* il *clorato di potassa;* il *cloruro baritico;* l'*acetato di manganese;* l'*acido arsenioso;* gli *ossalati di soda* e *di ammoniaca*. A capo di otto giorni quattro dei pezzetti di carne spandevano odore fetidissimo, si coprirono di muffa, e si empirono d'infusorii; quegli cogli allumi, col cloruro baritico, coll'acetato di manganese e coll'acido arsenioso si ammuffirono e il microscopio vi svelò innumere spore micodermiche, ma non segni d'infusorii, almeno fino al trentesimo giorno dell'esperienza per quelli coi solfati di soda, di potassa e di ammoniaca; col fosfato di soda, cogli ossalati di soda e di ammoniaca contenevano miriadi di animaletti dei generi *monas* e *vibrio;* mentre altri otto, cioè col clorato di potassa, coi solfati di magnesia e di allumina, coi nitrati di stronziana, di ammoniaca e di barita, col solfito di soda (già grandemente alterato), coll'iposolfito di soda, erano invasi contemporaneamente da infusorii e micodermi.

Undici sostanze, tra saline ed acide, cioè il *cloruro potassico*, i *nitrati di soda* e *di potassa*, il *fosfato* ed il *nitrato di calce*, i *fosfati di potassa* e *di ammoniaca*, i *carbonati di soda* e *di potassa*, il *cromato di potassa* e l'*acido tartarico* palesarono fino ad un certo grado le qualità di antisettici. Le carni che ne furono inzuppate non isprigionarono quel puzzo sì ammorbante da cui si accompagna la putrefazione delle materie animali, ma pigliarono diversi odori speciali, più e meno spiacevoli, con muffe nel solfato di ammoniaca, nell'arseniato di soda, nel nitrato di calce e nell'acido tartarico; con infusorii nel cloruro di potassio, nei carbonati di potassa e di soda, nel cromato di potassa; con infusorii e produzioni micodermiche nei nitrati di soda e di potassa e nel fosfato di potassa.

Ventiquattro tra sali ed acidi risultarono antisettici, poichè la carne che ne fu impregnata si conservava, dopo un mese, priva di alterazione putrida e senza infusorii e micodermi; furono gli *acetati di soda, di potassa, di ammoniaca, di barita, di calce, di piombo;* i *cloruri di sodio, di calcio, di stagno* e il *sale ammoniaco;* il *nitrato di anilina*, l'*acido fenico* e l'*acetico;* il *cloruro* ed il *fosfato di rame*, il *bicloruro di mercurio;* il *bicromato di potassa;* i *cloruri di manganese* e *di zinco;* i *solfati di zinco* e *di ferro;* il *solfito di potassa* ed il *nitrato di piombo*. Ma non tutti si dimostrarono efficaci ugualmente, poichè le carni condite con taluno di essi, sei mesi dopo avevano cominciato a guastarsi, ed erano invase da infusorii e micodermi. Tale alterazione apparve più superficiale che profonda, dacchè, esaminate le carni nella parte interna, si videro conservate.

Trascorsi i sei mesi, non si trovarono intatti che undici pezzi di carne, cioè quegli conditi cogli acetati di ammoniaca, di barita e di piombo, coi cloruri di calcio, rame e mercurio, col solfato di rame, col nitrato di anilina, col bicromato di potassa, cogli acidi fenico ed acetico.

Le proprietà conservatrici degli acetati di ammoniaca e di barita e del cloruro di calcio sono notevolissime, perchè mentre impediscono la putrefazione nulla tolgono all'aspetto naturale della carne; e quelle dell'acetato di soda (sebbene non sia tra gli antisettici perfetti) possono riuscire di grande utilità, perchè danno modo di salare la carne, farla indi disseccare con isvolgimento di un odore gradevole, e perchè può essere poi dissalata con prontezza assai maggiore che non sia quando si usa il cloruro di sodio.

CONSERVAZIONE DELLA FARINA. *Vedi* FARINA.

CONSERVAZIONE DEI CEREALI (*chim. tecn.*). — Quando si taglia il frumento e si raccoglie a covoni, gli agricoltori, ad impedire che si bagni per qualche acquazzone o pioggia sopravveniente, e perchè si

16 DIC 1971

disseccbi con lentezza, sogliono accumularli (nei luoghi, s'intende, in cui si opera con qualche accuratezza, come in certe parti della Francia e nell'Inghilterra) a grossi fasci, formati a cono, colle spighe in alto, legandoli verso la cima con istramba di paglia; ogni fascio si copre capovolgendovi sopra un altro fascio, legato verso la base dei gambi in guisa che faccia da tetto, come il culmine di certe capanne circolari, e colle spighe voltate all'ingiù. Venendo a piovere, il fascio esterno difende l'interno, e per esso cola giù l'acqua che difficilmente penetra a profondo, in ispecie se la pioggia è temporanea e non continuata.

Nell'Inghilterra si lega il frumento a covoni di mano in mano che si miete, e si collocano ritti, in due ordini o file, uno appoggiato all'altro, rovesciandovi poi sopra altri covoni, legati insieme, e colle spighe al basso, acciò la pioggia vi fluisca sopra con facilità. Allorquando la disseccazione del grano è a termine si passa alla battitura e si raccoglie, vagliandolo.

Con questi spedienti si ritrae un utile, ed è che si può mietere un paio di giorni avanti che la spiga sia secca compiutamente nel campo: raccogliendola morbida ancora, e stando in mucchio, il grano seguita maturando, assorbe i sughi dall'alto dei gambi e se ne nutre crescendo. Si ha prodotto in copia maggiore e riesce meno alterato.

Il grano quando sia battuto e raccolto ne' granai perde col tempo, come fanno tutti i frutti maturati; in un anno la perdita può salire al 12 per 100. Due sono le cause principali del guasto: primo, gl'insetti che lo rosicchiano; in secondo luogo, l'ammuffimento e la fermentazione, ambedue provocate dall'umido. I sorci ed i topolini arrecano pure gravissimi danni.

Gl'insetti devastatori del grano sono il punteruolo e l'alucite. Il punteruolo è di malagevole distruzione quando sia in istato di larva e d'insetto compiuto; abita i granai, pronto ad invadere e rodere il grano quando vi è deposto, si nutre della parte farinacea e si moltiplica sì straordinariamente, che, durante la stagione in cui la temperatura non discende al di sotto dei 12 centigr., ne bastano 12 coppie in un ettolitro di frumento per ingenerare 75 mila individui della specie, ciascuno dei quali distrugge in un anno 3 grani, che è quanto a dire 9 chilogr. in 75 chilogr. di grano, ossia il 12 per 100.

Le alterazioni successive di fermentazione ed ammuffimento, aiutate dall'essere avariato il grano, accrescono e possono raddoppiare i danni che se ne hanno.

I punteruoli hanno uopo di quiete, perciò fuggono qualora siano disturbati, ed è per la cognizione di questa loro abitudine che si usa di ventilare il grano, rimuovendolo e gittandolo in alto colla pala; operazione dispendiosa e che non consegue lo scopo prefisso, dacchè l'insetto fugge e si arrampica sulle pareti, ma, trascorse alcune ore, ne discende e si addensa di nuovo sui mucchi.

L'eccedenza dell'umidità eccita la fermentazione alcolica, l'acida, la putrida, la muffa ed altre alterazioni, le quali si svolgono a poco a poco.

Furono proposti varii mezzi per conservare i cereali, e particolarmente il frumento, i quali consistono nell'aerarli e ventilarli; nel disseccarli coll'aiuto dell'aria calda; nell'immagazzinarli entro fosse profondate nel terreno, in cui la temperatura suole durare al di sotto dell'ordinaria nella stagione estiva, e di uniformità sufficiente. Si usa l'infossamento in Africa, nella Spagna ed in Italia che producono frumento duro, non alterato e di lunga resistenza; nei paesi di frumento tenero e non perfettamente secco, in cambio di tornare utile, nuocerebbe.

Per edificare le fosse in cui conservare il grano si sceglie un terreno argilloso, duro, uniforme e non penetrabile dall'acqua; vi si scava la fossa, proporzionandone la capacità al volume probabile del grano da introdursi, e si suole incamiciarne le pareti laterali con muratura di pietra, oppure loro si dà una specie di cottura, gettando paglia nel fondo e facendola bruciare finchè il calore abbia seccata la terra, e indurita, e resa più compatta.

Quando si viene a gettarvi il grano, si stende sul fondo uno strato di paglia nuova, pulita e secca, e poi si procede a versare il grano, avvertendo che di mano in mano che va crescendo il cumulo, si deve all'intorno investire con paglia, di modo che non sia contatto tra le pareti della fossa e il grano stesso, il quale deve perciò rimanere come insaccato entro un ampio involucro di paglia. Giunto il cumulo a tale altezza che disti 66 centim. dal livello del terreno, si copre con altra paglia, e poi vi si stratifica terra argillosa al di sopra, ammonticchiandone tanto da formare una specie di tumulo conico, sopra cui le acque piovane possano fluire agevolmente senza fermarvisi a lungo, acciò non abbiano ad infiltrare.

Il grano così conservato perde pochissimo di peso col tempo; se contiene punteruoli od altri insetti vi muoiono, od almeno non si riproducono, e la conservazione può essere protratta per più anni senza nocumento della materia.

Parecchi chimici ed agronomi illuminati studiarono mezzi di altra natura dei descritti ed accennati per la conservazione dei cereali, e qui ci restringeremo a riferire i più efficaci e lodati.

Il *granaio mobile* di Valery è tra quelli che meritarono speciali raccomandazioni dall'Accademia delle scienze di Parigi. È rappresentato dalle figure 2 e 3. Consta di un ampio cilindro *dddd* (le lettere valgono per le due figure insieme), le cui doghe di legno stanno connesse insieme col mezzo di robusti cerchi di ferro e coi fondi rassodati da pezzi incavati

Digitized by Google

di ghisa. Le finestre *ooo* (fig. 3) sono chiuse da tele metalliche; stanno sulla periferia del cilindro ed intorno del cilindro concentrico M. L'intervallo fra i due cilindri è diviso da pareti di legno che partono, a modo di raggi, in otto spazii A, B, C, D, E, F, G, H (fig. 2). Ciascuno spazio è poi suddiviso in 4 p. da tre diaframmi paralleli col fondo (fig. 3), per cui la capacità totale resta divisa in 32 scompartimenti. Il granaio è sostenuto pel suo asse da un edificio di legname *g*, *g*, e può ravvolgersi liberamente su cuscinetti col mezzo di una manovella, che pone in moto un rocchetto, la quale fa girare una ruota dentata (fig. 2).

La ruota trasmette la rotazione al secondo rocchetto *b*, che ingrana colla grande ruota *a*, la quale è fissata sopra uno dei fondi del cilindro.

Figura 2.

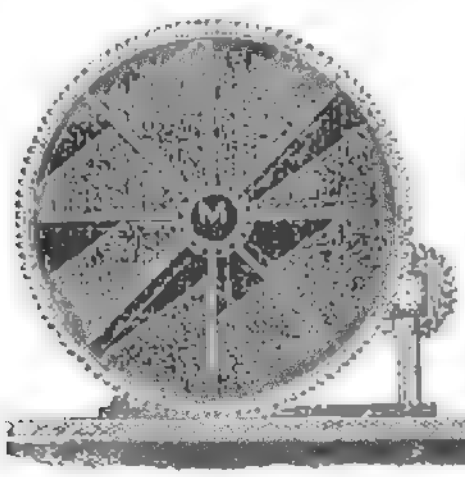
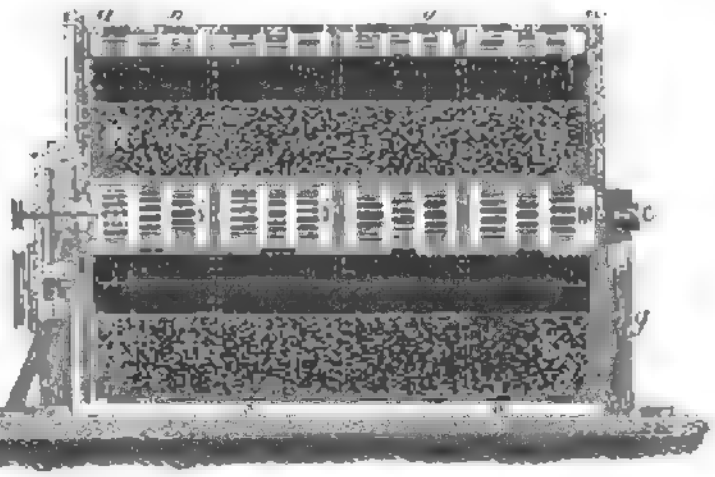


Figura 3.



Mentre che l'intero apparecchio sta in moto, si comunica, conforme all'uopo, una rotazione rapida al ventilatore *f* col mezzo delle puleggie *i*, *e*, perchè in allora l'aspirazione prodotta nel cilindro M fa affluire, per le aperture *o*,*o*,*o'*,*o'*, l'aria esterna, la quale ventila il grano e lo dissecca in tutti gli scompartimenti. Le tele metalliche sono di maglia abbastanza fitta per impedire l'uscita del grano e concedere quella dei punteruoli.

Per empiere gli scompartimenti si fa uso di una bevera posta in taluna delle aperture *ooo*, e vi si versano i sacchi del grano, tenendo lo scompartimento nella situazione A ovvero B, ed avendosi un ponte mobile a quell'altezza.

Per estrarre il grano vagliato, si fa girare il cilindro, di modo che lo scompartimento passi nella situazione C, indi si toglie la chiusura scorrente che tura *o*, e vi si tiene sotto un sacco a bocca aperta.

Dalle esperienze che furono eseguite coll'apparecchio di Valery risultò che seimila punteruoli, posti sopra 2 ettolitri di grano, e lasciativi 11 giorni acciò si moltiplicassero, furono estratti con una rotazione continuata per 3 giorni, mentre in 21 giorno si fecero anche uscire i punteruoli che erano nati nel frattempo.

In altra prova 20 ettolitri di grano con entro da 37 a 38 mila punteruoli furono perfettamente purgati in 3 giorni di rotazione interrotta e ripresa alternamente.

In una terza, del frumento bagnato con acqua, in modo che ne fosse cresciuto il peso del 16 per 100, rimase seccato in 20 ore, mediante l'aspirazione continua del ventilatore.

Da un rapporto fatto dalla Società d'incoraggiamento per l'industria francese si hanno i seguenti dati, relativi al detto apparecchio: « il granaio ventilatore di Valery ha una capacità effettiva di 1400 ettolitri, che può ragguagliarsi ad una capacità industriale di 1000 ettolitri. L'intero apparecchio è del peso di 20 mila chilogrammi, ed il cilindro in cui si raccoglie il grano si estende per la lunghezza di 9 metri, con 4 metri e 66 centimetri di diametro. Quando è pieno di frumento pesa in totale 105,000 chilogrammi, e non pertanto coll'aiuto dei congegni che gli sono annessi può essere tenuto in rotazione continua e regolare senza troppa difficoltà ».

Da varii dati forniti dall'inventore risultò, circa al costo dell'intero granaio, che per un apparecchio capace di vagliare e ventilare 1000 ettolitri si avrebbe la spesa di 8300 lire, compresa la tettoia sotto la quale si deve collocare, e che il lavoro occorrente alla rotazione del cilindro, considerando che si operi a braccia d'uomo, importa una spesa inferiore di molto di quanto abbisognerebbe se il grano fosse ventilato a pala ne' granai consueti, poichè starebbe come 1 a 56.

Qualora poi si facesse rotare il cilindro col mezzo del vapore, la spesa discenderebbe ad un decimo, ed in tal caso starebbe come 1 a 560 relativamente alla necessaria per la ventilazione a pala.

Ma non solo libera i cereali comuni dai punteruoli ed altri insetti, e li riduce al grado voluto di secchezza, chè anche li preserva dai sorci e da altri animali, e, potendosi chiudere a chiave, impedisce che se ne rubi con troppa facilità. I semi oleosi, i grani delle leguminose vi possono essere conservati e trattati come quelli dei cereali.

Granaio a camere colonnate. — È un magazzino

Digitized by Google

di muratura con disposizioni speciali, che fu immaginato da De Coninck, nel quale si adempie alle principali condizioni per cui è disposto il granaio mobile di Valery. Il detto magazzino ha forma rettangolare, con tre metri di sezione in quadrato, e l'altezza di 15 metri, e possiede la capacità per 1300 ettolitri di grano. Forma adunque una specie di torrione od alta colonna, la quale è spartita internamente in 7 piani orizzontali e, come dicesi, *a giorno*, cioè con aperture le quali sono ristrette da due lamine di zinco che formano tramoggia insieme, con intervallo tra esse di pochi millimetri.

Gl'intervalli tra piano e piano si vanno restringendo dal basso all'alto, di modo che, quando le camere siano piene, se dischiudasi nel fondo della camera inferiore un'ampia finestra dalla quale cadano al basso rapidamente 130 ettolitri di grano, il movimento di discesa si propagherà nelle camere superiori con rapidità disuguali, e parte dello spazio di ciascuna camera rimarrà vuoto di grano e pieno di aria. La ventilazione è agevolata da persiane laterali, armate di tele metalliche, per cui l'aria esterna può circolare liberamente nell'interno. Basta poi che si rinnovi di tempo in tempo l'operazione; cioè per ogni volta si facciano discendere dall'ultimo piano 130 ettolitri del grano, e si faccia risalire alla camera prima con cassette a catena, perchè in breve tutta la massa rimanga aerata.

Granai aeratori. — Devaux costrusse de' granai aeratori, fatti di recipienti prismatici, rettangolari, di lamiera di ferro e pertugiati frequentemente, aventi una sezione quadrata di 1 metro e 25 centimetri di lato e 10 metri di altezza, con fondo a tramoggia per agevolare la caduta del grano. Armati di cerchi ed altre robustezze di ferro, e sostenuti a 2 metri di altezza dal suolo col mezzo di colonne e sopra edificio di ghisa, sono attraversati per tutta l'altezza da una canna di lamiera di ferro, di 12 a 20 centimetri di diametro, pertugiata frequentemente anch'essa, chiusa al sommo, e che si unisce col fondo ad altra canna laterale, in cui l'aria esterna s'introduce liberamente, e vi è spinta coll'aiuto di un ventilatore gagliardo mosso da macchina a vapore. Vi si muta il grano, facendolo cadere dal basso, raccogliendolo, e riportandolo di sopra con un sistema di cassette a catena, le quali lo riversano su piani che corrispondono a ciascuno dei varii recipienti prismatici.

L'afflusso e la corrente dell'aria costringe i punteruoli ad uscire, specialmente nelle stagioni fredde; ad ogni modo impedisce che rodano il grano e che possano moltiplicare. Cadono sul pavimento sottoposto, d'onde sono spazzati, e si distruggono col mezzo del fuoco.

L'aerazione mantenendo fresco il grano ammucchiato, ne previene lo scaldamento per influsso della fermentazione e dell'ammuffimento, che anzi, disseccandolo, oppone ostacolo alla loro manifestazione.

Con 24 recipienti prismatici si possono aerare e conservare 3600 ettolitri di frumento: i recipienti, disposti in quadrato, con intervalli di 7 centimetri dall'uno all'altro, occupano una superficie di 54 metri quadrati; hanno uopo della forza di 4 cavalli per la ventilazione, durante le ore del lavoro; e sono coperti da tettoia, fornita di persiane.

Granaio di Huart. — Per la fornitura militare in Parigi, Huart costrusse de' magazzini giganteschi, di lamiera di ferro, divisi in 24 od in 28 scompartimenti prismatici. De' quali ciascuno ha una sezione di 11 metri circa, ossia di un quadrato di cui ogni lato è lungo 3 metri e 33 centimetri, con 15 metri e mezzo di altezza, con una capacità corrispondente a 1700 ettolitri, onde con 52 compartimenti si ha una capacità di 80,000 ettolitri, ossia di 60,000 quintali metrici. Gli scompartimenti hanno nella base una specie di graticola, fatta con isbarre di ferro, posate sui loro spigoli, in modo che lascino intraspazii conici, affinchè aprendo la tramoggia generale, che è di lamiera di ferro, il cadere del grano si compia per tutti gl'instraspazii, e scenda a modo di lamine verticali o divise, nè rimanga parte che non partecipi al movimento. Il frumento scorre giù per una doccia sottoposta e spinta da una vite senza fine verso un recipiente, d'onde è attinto da cassette unite a catena, che nel loro giro continuo lo riportano in alto, effettuandosi una ventilazione ed un vagliamento che si regolerà conforme allo stato del grano, cioè al grado di umidità ed alla copia dei punteruoli che contiene.

Con quest'apparecchio, mosso da una macchina a vapore, ebbesi un'economia del 28 per 100 relativamente al costo della ventilazione a pala operata a braccia d'uomini. Nei granai d'Huart si può raccogliere il massimo di grano che fino ad ora fosse concesso da edifizii di natura somigliante; ma non è scevro d'inconvenienti, perchè torna difficile che sia ventilato con uniformità, e spesso si accumula del vapore acqueo in certe parti, ove favorisce la fermentazione e con essa il riscaldamento ed il guasto.

Conservazione dei grani col mezzo del solfuro di carbonio. — Bastano da 3 a 5 grammi di solfuro di carbonio per impedire il guasto dei cereali (come fu dimostrato da Gareau) dai punteruoli ed altri insetti, siano in istato di ovi, di larve o d'insetti perfetti. Doyen ne fece sperimento, e riuscì a mantenere inalterati de' cereali che contenevano il 14 per 100 di acqua, chiudendoli in grandi recipienti di lamiera di ferro bituminata. È necessaria la chiusura assoluta dei serbatoi, dacchè senza ciò il solfuro di carbonio svanirebbe in breve tempo.

Tuttavolta è da osservare che il solfuro di carbonio esala de' vapori deleterii producenti asfissie; è di facile combustibilità; sono gravi i pericoli a cui si

Digitized by Google

debbono esporre gli operai, per cui abbisognano straordinarie precauzioni, e la pratica, per tali inconvenienti, procedette cauta e raramente ne accolse l'uso.

Anche il cloroformio, nella dose di due grammi per ettolitro, e l'acido fenico furono trovati efficaci per impedire l'invasione degli insetti e delle muffe nei grani; e per tali agenti eziandio occorrono serbatoi chiusi, dacchè la loro proprietà conservatrice tanto dura, quanto essi rimangono vaporizzati negli interstizii tra grano e grano. Qualora i serbatoi avessero fessure o fori, in breve volatilizzerebbero ed i cereali soggiacerebbero di nuovo alle influenze alteratrici.

Conservazione col mezzo della calce viva. — Persoz consigliò di conservare i cereali entro fosse ben chiuse, mescendo loro previamente calce viva polverizzata grossamente: la calce, avida dell'umidità, sottrae l'umido al grano, lo dissecca e si oppone allo sviluppo degli insetti e della muffa. Persoz fece alcune sperienze in grande, e verificò che bastano 60 ettolitri di calce viva per conservare 3000 ettolitri di grano, ed il colonnello Petitot con altre prove diede conferma alle conclusioni del Persoz.

Conservazione dei grani in barili. — Leone Dufour si restringe ad un mezzo più semplice per conservare il grano. Movendo dal fatto che i cereali tanto meglio si mantengono inalterati, quanto più siano racchiusi in luogo secco, fresco ed oscuro, preferì di empierne de' barili comuni, apporvi sopra il coperchio e tenerlo fermo con grossa pietra; disponendo i barili ordinatamente nella parte più oscura dei granai, lungo il muro, e tenendo chiuse le finestre affine di far ostacolo alla luce, al calore ed all'umido. Nei barili, chiusi come si disse (purchè in precedenza fosse seccato con cura), non fermenta, non ammuffisce, non alberga insetti, non contrae odore spiacevole, non è roso dai sorci, non si mesce colla polvere, non è beccato dagli uccelli.

CONSERVAZIONE DEGLI EDIFICII E MONUMENTI PUBBLICI (*chim. tecn.*). — Le vicende della temperatura da stagione a stagione, le pioggie, i ghiacci, i calori estivi, insomma le variazioni climateriche apportano nocumenti e guasti notevoli agli edificii pubblici, i quali col tempo si vanno perciò alterando e tendono a sfasciarsi, a ruinare, sia in taluna delle parti, come nelle più esposte alle offese esterne, sia nel loro totale, quando l'opera distruttiva degli agenti atmosferici progredì molto innanzi prima che fosse posto riparo in tempo. Perciò parecchi chimici riputati si applicarono allo studio dei mezzi più opportuni coi quali antivenire e fare ostacolo alla alterazione dei materiali da edificare, o prima di cementarli insieme, o dopo cementati, od applicati comunque siano, suggerendo rimedii ed ingredienti atti all'uopo.

Conservazione dei monumenti col mezzo del silicato di potassa o vetro solubile.

Fra coloro che più ampiamente e con maggiore profondità trattarono l'argomento devesi annoverare a capo di lista Federico Kuhlmann, il quale fino dal 1841, esaminando l'azione dei silicati alcalini (vetro solubile a base di potassa), conobbe come, spalmandoli in soluzione sopra cementi calcari grassi, arricciature di muri, pietre calcari tenere e porose, ne ricevessero durezza, compattezza e resistenza alle facili alterazioni derivanti dagli agenti esteriori od anche dagli elementi stessi da cui sono composti i cementi e le pietre. Egli scrisse fino da allora: « quando si stempera della creta calcare (carbonato di calce amorfo e polverose) in una soluzione di silicato di potassa, si forma un mastice, che indurisce a poco a poco all'aria, tanto da tornare atto per restaurare i monumenti pubblici e ritrarne rilievi a matrice; la detta creta, in pasta naturale od artificiale, tuffata nel silicato di potassa, assorbe, anche a freddo, una quantità di silice, la quale può crescere considerevolmente, qualora si alternino le immersioni e le esposizioni all'aria; essa poi assume il liscio, la compattezza ed un colore più o meno giallognolo, secondo che era più o meno ferruginosa, diventa capace di un bel pulimento, indurisce gradatamente dalla superficie al centro, seppure non molto porosa, e può trarsene partito per farne lavori di ornamento e pietre litografiche.

« Tali utilissime modificazioni a cui soggiace la calce silicizzandosi possono riuscire di vantaggio prezioso nelle costruzioni, poichè, o se ne formino de' fregi, de' capitelli od altro, o si silicizzino lo strato calcare dato per arricciatura, o lo stesso materiale da costruzione quando sia un calcare tenero, sempre se ne otterrà la preservazione dagli effetti perniciosi dell'umidità e di altre vicende climateriche ».

Dal 1841 in poi le scoperte e proposte di Kuhlmann, esperimentate praticamente, furono accolte dall'arte costruttoria, la quale se ne giovò in più casi e con utile manifesto.

Susseguentemente cercò di ammigliorare la silicazione con diversi espedienti, che verremo accennando. Siccome talvolta la pietra calcare silicizzata rimane troppo bianca quando sia povera di ferro, egli pensò di provvedere all'inconveniente valendosi di un silicato doppio solubile, fatto col fondere insieme silice, potassa e manganese: è una materia vitrea, di un viola cupo, la quale si discioglie in bruno, e che nell'imbevere la pietra calcare vi depone dell'ossido di manganese.

Coll'ossido di cobalto ottenne pure un vetro solu-

Digitized by Google

bile, di colore azzurro, capace di formare belle venature nei calcari e marmi bianchi.

Nel caso poi in cui la pietra da silicizzare fosse troppo bruna, si può sbiadire mescendo del solfato di barita in polvere fina col silicato di potassa, poichè, introducendosi pe' meati insieme col liquido, vi si depone, vi si fissa, e col suo bianco tempera lo scuro della pietra.

Circa alle giunture tra pietra e pietra, si possono fare coi cementi comuni, sbiadendone il colore con materie bianche; oppure si possono dissimulare con pezzetti della pietra stessa, misti col silicato di potassa, polverizzando sottilmente, indi stemperando con acqua, ed usando la pasta come cemento.

La silicazione per conservare i monumenti pubblici essendo stata esperimentata in parecchi edificii monumentali della Francia, ed in ispecie nei nuovi lavori del Louvre, provò che non avevasi da temere la formazione del nitro, come si era sospettato da qualche chimico, dacchè, adoperandosi il silicato di potassa, tale formazione potevasi congetturare non possibile soltanto ma probabile. Nondimeno il Kuhlmann, a garanzia maggiore, pensò di modificare il liquido silicatore, introducendovi dell'acido fluosilicico, il quale, come è noto, fissa l'alcali in istato insolubile. Procedette in questo caso dapprima silicizzando le pietre calcari col vetro solubile, indi tuffandole in soluzione debolissima di acido idrofluosilicico (1); l'acido idrofluosilicico dapprima scioglie un po' di calce, poscia, crescendo la saturazione colla calce, depone del fluoruro di calcio e dalla silice, di guisa che usandolo in modo conveniente colla pietra calcare finisce per indurirla, un poco più lentamente che non sia col silicato di potassa.

Perchè poi l'acido fluosilicico non isciolga calce dapprima quando agisce sulle pietre, Kuhlmann trovò utile di trattare l'acido idrofluosilicico colla creta calcare, o carbonato di calce polveroso, saturandolo finchè cominci a formarsi precipitato, e subito dopo farne l'applicazione.

L'acido idrofluosilicico assoda anche il gesso, applicandovelo a freddo: il gesso s'indura alla superficie in modo manifesto. Ma qualora l'acido fosse adoperato con forte iniezione, il pezzo si coprirebbe di rugosità tondeggianti, per la formazione ed efflorescenza alla superficie di bisolfato di calce.

Riassumendo le reazioni che avvengono tra le soluzioni siliciche, la calce, le pietre calcari ed i cementi, diremo che il Kuhlmann ebbe a notare:

In quanto alle *calci grasse:* che stemperate nell'acqua con soluzione di vetro solubile, od anche con silicato di soda, gli alcali rimangono espulsi dalla silice, la calce si unisce con questa, si forma una materia pastosa in cui le particelle calcari rimangono allegate fra di loro da un cemento siliceo, e il silicato basico di calce ingeneratosi, qualora stia esposto all'aria, si converte in silicocarbonato di calce, duro e resistente. L'alluminato di potassa o di soda produce effetti somiglianti.

Quanto agl'*intonachi* o *malte di calce grassa*, già stese sui muri per indumento: allorchè si bagnano con soluzione di un silicato alcalino, reagiscono immediatamente con formazione di silicato calcare ed espulsione di una parte dell'alcali: e ciò sì nelle arricciature fresche che nelle vecchie. Si produce un silicocarbonato di calce, uguale a quello che piglia nascimento tra calce caustica ed un silicato alcalino; ma se abbondasi col silicato alcalino, succede anche la scomposizione del carbonato calcare, e la calce tende a convertirsi in solo silicato.

Relativamente alle *pietre calcari porose:* il carbonato di calce onde sono composte reagisce coi silicati alcalini come fa la calce viva, in quanto che avviene separazione di potassa o di soda caustica ed ingenerazione di silicocarbonato di calce.

Rispetto al *gesso:* la reazione si compie in maniera diversa da ciò che fino ad ora fu esposto: ne nasce del silicato di calce, ma nel tempo stesso si produce del solfato di potassa o di soda; e ciò non senza gravi inconvenienti, in ispecie qualora si abbia adoperato del silicato di soda, poichè il solfato derivatone, tendendo a cristallizzare e sfiorire, tende a promuovere nel gesso silicizzato quegli effetti nocivi che si riscontrano nelle pietre che si sgretolano pel gelo.

È adunque manifesto che devesi pel gesso dar sempre preferenza al silicato di potassa, senza che tuttavolta siasi tolto qualsivoglia difetto, dacchè, essendo rapidissima la reazione tra il solfato di calce ed il silicato alcalino, succede un rigonfiamento della materia, per cui se ne staccano scaglie e il lavoro rimane sconciato. Per evitare tale conseguenza perniciosa, fa d'uopo che la soluzione del vetro solubile sia assai più debole che non quella usata per le pietre calcari; affinchè, progredendo a poco a poco la silicazione, le particelle della materia abbiano tempo di adagiarsi con lentezza nelle nuove situazioni in cui si devono disporre. Coll'acido idrofluosilicico si viene agli inconvenienti notati pel silicato di potassa.

Roches, avendo avuto l'occasione di assistere alle esperienze di Kuhlmann sulla silicazione, le ripetè posteriormente per conto proprio, e n'ottenne risultati non meno sicuri di quanto n'ebbe a ritrarne l'inventore.

(1) Dalla criolite l'acido fluosilicico può ottenersi in grande copia ed a poco prezzo (*vedi* CRIOLITE, *chim. tecn.*).

Digitized by Google

Delamagne perfezionò, a suo dire, la silicazione delle pietre con aggiungere al silicato di potassa del solfato della stessa base, procedendo però nell'applicarlo con tali norme, che dapprima si dia il vetro solubile, indi il solfosilicato.

Conservazione delle pietre con sali di basi terrose. — Dent e Brown proposero l'ossalato di allumina come preservativo per indurire le pietre e renderle inalterabili dall'umidità. La soluzione alluminosa si prepara collo sciogliere l'ossalato di allumina nell'acqua, o, come meglio suggerisce il Böttger, nell'acqua contenente dell'acido ossalico libero (l'ossalato neutro è insolubile), e poi si spalma col mezzo di pennello o di spazzola. Secondo che la pietra sia più o meno porosa, si farà penetrare il liquido più o meno a profondo e si replicheranno le spalmature; essendo manifesto che un massiccio, quanto più è permeabile, tanto più addomanda di materia cementativa che, imbevendolo, lo indurisca. Il marmo, la dolomia, il calcare schistoso, la creta calcare col mezzo dell'ossalato di allumina acquistano notevolmente di durezza, di compattezza e di lustro; sicchè la creta calcare, per esempio, non isporca più i diti, perde il terreo, diviene liscia come il marmo, e più resistente dello spato fluore. Oltre a ciò, la pietra alluminata, come fu esposto, non teme dell'umido e della polvere, dacchè l'allumina, chiudendone i pori, impedisce che l'acqua la penetri e il polviscolo vi si annidi e aderisca.

Ransome trovò un altro mezzo per impregnare le pietre ed i cementi di materiali inorganici preservatori. Egli opera con latte di calce e di barita, di cui spalma più volte le pietre da conservare. Il liquido baritico si prepara con 500 grammi d'idrato di barita e 10 litri di acqua, e poi ne fa l'applicazione con pennello stendendolo sulla pietra; ovvero immerge la pietra nel liquido finchè ne sia saturata. Ottenutane la saturazione fino a conveniente profondità, vi spalma sopra del silicato di potassa, od anche una mischianza dei due silicati di potassa e di soda, curando che il silicato sia alcalino al meno possibile; effetto che consegue o stemperandovi silice gelatinosa, o separandone l'alcali eccedente col mezzo della dialisi. Pei casi ordinarii la soluzione di silicato deve avere un peso specifico di 1,2; ma può adoperarsi di densità maggiore qualora si tratti di pietre molto porose, e per le quali basti un indurimento superficiale, caso nel quale si renderà anche più concentrata la soluzione di barita.

Altre volte Ransome si valse di latte di calce in cui stemperò del melazzo; ed altre volte ancora di una soluzione di fosfato acido di calce, della densità di 1,06, o applicandolo in precedenza della barita, o dopo.

Conservazione dei monumenti col mezzo dei composti di rame. — Eugenio Robert ebbe ad osservare che i marmi esposti all'aria, sebbene talvolta staccati dallo stesso masso e di uguale composizione, nondimeno risultavano diversamente alterati, e studiando le cagioni produttrici del guasto, vide ciò provenire da alcuni licheni che vi nascono sopra, vi si abbarbicano, diventano ricettacolo di polvere che loro aderisce e serve di alimento; oltre di che, essendo igroscopici, a seconda del variare delle stagioni, ora si restringono disseccandosi, ora si dilatano inumidendosi, e così agiscono come tanti piccoli coni, i quali, durante i tempi in cui sono imbevuti d'acqua, operano a sgretolare la superficie a cui aderiscono, e perciò la rendono ineguale, mentre la fanno grigia pel loro colore. Contemporaneamente ebbe ad accorgersi che i piedestalli su cui posavano statue e vasi di bronzo nulla avevano sofferto, onde egli congetturò che la loro preservazione derivasse da un'azione lenta ma efficace dell'ossido di rame derivante dal bronzo, che portato a poco a poco a basso dalle acque piovane facesse una spalmatura anticrittogamica, la quale li tinge contemporaneamente di verde o di bruno.

Per tali osservazioni egli fu condotto a proporre l'uso di pezzi di bronzo, od introdotti nell'occipite delle statue, o nelle parti di maggiore sporgenza degli ornamenti, verghe di bronzo, di rame, con tale avvedutezza che fossero esposte per ricevere le acque di pioggia e riversarle da tutti i lati, in modo che scorressero sulla superficie intera del monumento.

Osservazioni di Kuhlmann sulla patina che ricevono i marmi e le pietre dai composti ferruginosi e dai pezzi metallici innestativi in qualche parte. — In conferma della osservazione e della proposta di Robert, non sarà fuor d'opera che si riferiscano le cose osservate dal Kuhlmann sopra certi monumenti antichi, contenenti o ingredienti ferruginosi o pezzi metallici, e sul colorito particolare che loro ve venne per tale circostanza. Avendo considerato, dice egli, alcuni antichi monumenti a Roma, e posto mente alla tinta gialla che avevano assunta col tempo, si avvide che loro non derivava tanto, come si crede, dall'azione del sole e del clima caldo, sibbene da altre cagioni fino ad ora non avvertite. Le costruzioni romane si fanno di travertino da tempo immemorabile, calcare poroso, le cui pietre sono congiunte insieme da un cemento di calce e di una specie di pozzolana violacea, ricca di sesquiossido di ferro. Le acque piovane penetrando il cemento sciolgono, col concorso dell'acido carbonico, l'ossido di ferro, il quale, fatto solubile, è assorbito per capillarità dalla pietra e dal marmo, spesse volte sovraossidandosi, e si va a deporre principalmente alla superficie, ove si depone di mano in mano che l'acido carbonico si sprigiona, e la tinge del proprio ocraceo. Colorazioni somiglianti si riscontrano anche in altri monumenti, in cui traverse di ferro furono usate per tenere stretta la pietra in-

Digitized by Google

sieme, ed ovunque bassirilievi di ferro siano incastonati nel marmo. Se i bassorilievi siano di bronzo, le pietre rimangono tinte di verde, come si vede a Parigi sulla piazza della Concordia al piede de' candelabri di bronzo, ed in varie statue del Museo Vaticano, ove parecchie statue di marmo bianco portano macchie ampie di ruggine, pei chiodi che vi furono infissi affine di mantenerne meglio unite le parti.

Se la patina ferruginosa è leggiera basta un lavacro con acqua calda, contenente acido ossalico, perchè l'ossido di ferro venga disciolto e il marmo riprenda la sua bianchezza originale.

Nè il sesquiossido di ferro o l'ossido di rame solamente possono colorire le pietre; ciò fanno anche i solfati dei medesimi metalli, onde si comprende come i solfuri naturali, contenuti da certi materiali da costruzione, col tempo si vadano colorando, pei metalli esistenti nei solfuri.

Altre cagioni ancora hanno qualità di colorare le pietre, e sono la ossidazione o la decomposizione lenta di materie organiche, le quali col progredire degli anni o dei secoli rimangono distrutte; od ossidi minori che si convertono in ossidi maggiori; od ossidi metallici i quali per le emanazioni solfuree si trasformano in solfuri; ovvero solfuri che diventano ossidi; o finalmente il silicato di ferro che, in certe pietre silicee porose, scomponendosi, può deporvi ruggine di ferro. Ciò per l'esposizione all'aria; sotterra avvengono poi effetti di riduzione, apportatori di varii mutamenti o di sviluppi delle tinte.

Conservazione dei monumenti col mezzo di materiali organici.

Conservazione delle pietre, gesso, cementi e marmo, e loro colorazione col mezzo del bitume. — In CATRAME (vol. 4°, pag. 88) notammo succintamente come il Kuhlmann avesse trovato nel *bitume* o catrame solido un potente preservativo pei materiali da costruzione; ma non vi ci trattenemmo a lungo, e ci riserbammo di ritrattarne più specificatamente in questo luogo. Avendo notato che l'applicazione del silicato di potassa, o vetro solubile, non è sempre di certa efficacia, e neppure di utile, pensò di supplirvi per altra via. Nei vecchi edificii sono parti in cui incominciò il processo di nitrificazione per opera delle emanazioni ammoniacali e dell'umido; ed in allora l'intonaco, quand'anche sia stato indurito dal silicato alcalino, non tiene, perchè si scrosta e cade, a cagione delle cristallizzazioni nitrose che continuano a formarvisi sotto e vi fanno leva. Nei lavori di gesso ad istampo la silicazione non si compie regolarmente e senza inconvenienti, come già fu esposto in addietro; la silice, per la doppia decomposizione tra il solfato di calce ed il vetro solubile, si addensa alla superficie in istato gelatinoso, ed impedisce la penetrazione del liquido silicifero; oltre di che, lo strato siliceo, quando fu prodotto col mezzo di soluzioni concentrate, non rimane sì bene incorporato e aderente, che non si stacchi col tempo e cada in iscagliette.

Per riuscire nei casi indicati ed in altri di uguale natura a preservare e indurire le pietre, i cementi ed i gessi, Kuhlmann si valse del bitume fuso; e ne desunse la nuova applicazione dall'avere osservato che una cappella costrutta con pezzi di arenaria porosa, esposta all'aria marina, mentre era tutta corrosa dal lato su cui riceveva direttamente la percossa dei venti marittimi, era poi rimasta inalterata in quegli spazietti sui quali erano stati scritti dei numeri con una vernice nera all'olio, tanto che i numeri vi apparivano in rilievo.

L'efficacia delle sostanze grasse e delle bituminose non è, del resto, cosa ignota per la preservazione delle pietre dagli agenti corrosivi. In molti luoghi si adopera, di fatto, il bitume per la parte bassa degli edificii che soggiace maggiormente agli influssi perniciosi dell'umidità; e nelle fabbriche di prodotti chimici e degli acidi si usa per impregnarne le tegole che coprono i tetti e le pietre con cui sono costrutte le torri di condensazione dell'acido cloridrico.

Mosso adunque dai fatti indicati, il Kuhlmann volle sperimentare fino a qual punto il bitume giovasse come preservativo, e come penetrasse i materiali per la costruzione, e se penetrandoli ne modificasse la struttura; valendosi a tale effetto di quello che si estrae dalla distillazione del catrame del gas, d'onde furono separati gli olii volatili. Tale bitume, di prezzo modico, dacchè non costa oltre le 5 lire per 100 chilogrammi, è quello che si usa per formare i combustibili agglomerati (*vedi* COMBUSTIBILI AGGLOMERATI), e di cui può aversi copia notevole dalle officine pel gas illuminante.

Egli prese pietre grezze e lavorate, mattoni, lavori di terra cotta ed anche di semplice argilla seccata all'aria e sverniciata, e le fece bollire in caldaia di ghisa sotto la pressione comune dell'aria, nel bitume fuso, e n'ottenne una imbibizione profonda, senza screpolatura dei pezzi, e con accrescimento notevole della loro durezza e la loro perfetta impermeabilità all'acqua. Posteriormente pensò a tentare la bitumazione del gesso, e riuscì a risultati importanti, poichè il gesso se ne impregnò a profondo, e n'acquistò durezza ed impermeabilità. Quando si tuffano lavori di gesso nel bitume fuso, la cui temperatura può essere di 300 a 400° c., succede una specie di ebollizione; l'acqua d'idratazione del gesso si svolge in vapore, d'onde la ebollizione, e il bitume s'introduce nella materia, e non solo n'empie i pori, ma pur anco va ad occupar i vacui lasciati dall'acqua sprigionata, di modo che costituisce una specie di composto ser-

Digitized by Google

rato, consistente, di un nero splendente, senza che la forma ne sia stata alterata. Se l'immersione fu protratta sufficientemente a lungo, il bitume s'intromise fino quasi al centro dei pezzi.

Per meglio assicurarsi che il bitume si sostituisse molecolarmente all'acqua d'idratazione del gesso, vi fece bollire cristalli di solfato di calce nativo, e ne li trasse intatti, neri, più pesanti, con quella stessa forma cristallina che possedevano prima della avvenuta sostituzione.

Lasciando in disparte ciò che si riferisce alle pietre dure, che sono penetrabili dalle materie bituminose, come le tenere e porose, ci restringeremo a dire che pei calcari e pei cementi la penetrazione del bitume succede agevolmente, ed eziandio quella pei marmi, come apparisce dalle esperienze seguenti.

De' pezzetti di marmo di Carrara furono convertiti per intero in un marmo nero, densissimo, capace di perfetto pulimento. I marmi di Sainte-Anne e di Boulogne, contenenti alquanto di ossido di ferro, divennero di un grigio di ardesia, con venatura nera in quelle parti in cui la porosità era maggiore; altri di un azzurro fiorito divennero quasi compiutamente neri, sparendo le loro venature naturali brune.

E qui è da notare che il bitume nel penetrare le pietre ed i marmi opera come un agente di disossidazione. Ciò si poteva prevedere a priori conoscendo la natura del bitume stesso; ma se n'ebbe conferma dall'esperienza. Nel marmo giallo di Siena ed in altri marmi gialli, le cui vene appaiono tinte dal carbonato di ferro idratato, la venatura passò al grigio ed anche al nero, per la conversione del sesquiossido di ferro in ossido minore; il marmo onice si fece grigio, con venature variabili e nere, crescendo frattanto molto di durezza; i marmi rossi di Borgogna si fecero più cupi, indurendo notevolmente; un marmo a vene dorate perdette la venatura, per la riduzione del perossido di ferro, da cui gli veniva; i marmi verdi dell'Egitto e delle Alpi si fecero più duri e di più bel pulimento.

Il Kuhlmann osservò inoltre che il bitume impastato con materie minerali polverose può seco loro fortemente associarsi in guisa da ingenerare de' cementi durissimi, capaci di essere modellati a stampa senza uopo di pressione, o coll'aiuto di essa, in forma di mattoni, di cubi, o di rilievi, e la materia più disposta ad essergli incorporata è l'ossido di ferro, quale si ottiene dalle torrefazioni delle piriti, a cui basta $^1/_4$ in peso del bitume perchè se n'abbia pasta, anche a caldo, e che nel raffreddare diventa dura e sonora come i materiali di terra argillosa sottoposti a forte cottura.

Conservazione delle pietre colla paraffina e l'olio di lino. — Fu già accennato che le sostanze grasse (olii, stearina, ecc.) sono capaci di preservare dalle alterazioni i materiali da edificare. La paraffina, che è un idrocarburo solido, di cui si fanno candele come coll'acido stearico, e che in termine d'arte può considerarsi come sostanza grassa, pare che giovi efficamente alla preservazione dei muri, degli intonachi e delle pietre dall'azione corrosiva dagli agenti atmosferici. Fu indi proposto di sciogliere nell'essenza di trementina, nel petrolio, od in altro idrocarburo liquido e volatile, ed applicarla con pennello sulle pareti più esposte all'aria ed alla pioggia, facendone così una spalmatura, la quale penetrando fino ad un certo punto, adempia l'ufficio d'idrofugo ed impedisca alle crittogame di attaccarsi all'intonaco od alla parte esterna delle pietre e dei mattoni. Potrebbesi applicare eziandio in istato liquido, ossia in fusione, fatte perciò scaldare sì la paraffina che le pietre, ma in guisa che non si avesse a produrre una decomposizione troppo progredita con formazione di particelle carbonose. La paraffina essendo incolora e translucida, non modifica o guasta per veruna maniera il colore naturale della pietra, dei marmi e delle tinte date sugli intonachi.

L'olio di lino, per certi casi, sembra attissimo a trasfondere durevolezza alle pietre senza modificarne la consistenza. Una pietra di creta calcare di 8 centimetri di grossezza, 16 di larghezza e 20 di lunghezza fu imbevuta a poco a poco del detto olio da Senefelder, indi seccata al sole per due anni di seguito. Segata in due, una delle metà fu sperimentata dallo stesso Senefelder per opere litografiche, e fu trovata paragonabile, per l'uso, alla pietra tenera di Solenhoven.

Conservazione delle pietre e cementi col mezzo degli olii. — Robinet, nel 1850, avendo notato che certe iscrizioni fatte su pietra con olio essiccativo fino dal 1792 e 1793 erano state preservate dalla azione corrosiva degli agenti esterni, mentre la parte scoperta era rimasta più o meno corrosa, propose che si adoperasse il detto olio, o naturale o litargirato, in lieve spalmatura, sui monumenti per impedire che fossero aggrediti dalla muffa o da altre crittogame. L'uso dell'olio di pesce sembra efficacissimo per formare cementi che sostengano l'azione corrosiva delle acque salse, come le marine; e ciò risulterebbe particolarmente da un fatto che fu pubblicato dal *Franklin Journal*.

Nel 1804 una nave spagnuola di 480 tonnellate, avendo sofferto gravi avarie, dovette approdare a Charlestown in America pei necessarii ripari. Scopertane la carena, vi si trovò nella parte esterna del fondo uno strato di cemento calcare durissimo, che si dovette staccare a colpi di accetta. Chiesto quale ne fosse la composizione, il capitano rispose che si preparava con calce viva di ottima qualità e ben cotta, la quale, fatta estinguere col sufficiente indispensabile di acqua, si riduceva in polvere, si passava per setaccio di filo metallico e di maglia fina,

Digitized by Google

indi s'incorporava con olio di pesce in modo da averne una pasta consistente come il mastice dei vetrai. Applicandola immediatamente con cazzuola, nel mattino dopo era solidificata e aderente, sebbene si fosse immersa sott'acqua. Aggiungeva, parergli probabile che per la stessa maniera si potrebbero ottenere dei cementi idraulici di grande solidità.

In Inghilterra, per la costruzione del faro d'Holyhead, non avendo trovato cemento di bastevole resistenza per congiungere i massi e le pietre che ne formavano la base, si trovò finalmente il cemento adatto in una composizione di olio di lino litargirato, sabbia fina e grafite; la quale composizione fu desunta dall'avere osservato che de' legnami confitti nella sponda da tempo erano guasti ed imputriditi, meno in qualche parte su cui erasi spalmata una vernice formata degli ingredienti mentovati.

CONSERVAZIONE DEI PEZZI ANATOMICI (*chim. tecn.*). — Operazione che ha per iscopo di rendere le diverse parti del cadavere, od il cadavere intero in tali condizioni che più non soggiaccia alla putrefazione, e mantenga al possibile la forma e la morbidezza primitiva.

È necessario che si distingua la conservazione allo scopo di fornirne i musei e gabinetti anatomici per ragione di studio, da quella in cui si prefigge d'impedire la corruzione del cadavere, volendolo mantenere intatto affine di trasmetterlo alla posterità. Laonde qui non si tratterà della *imbalsamazione* nè della *mummificazione;* ne sarà tenuto discorso altrove; e ci restringeremo a riferire con quali mezzi l'anatomico giunge a sospendere la distruzione dei membri, visceri ed altre parti, o del corpo intero, per esaminarne la struttura, la configurazione e le alterazioni.

L'alcole, a detta degli anatomici sperimentati, è tra i mezzi conservativi quello che meglio adempie all'ufficio desiderato, per lo che gli si dà la preferenza in generale sopra qualsivoglia altro che sino ad ora fu proposto. Tuttavolta non sarebbe scevro d'inconvenienti, i quali dal Lecanu venivano esaminati ed annoverati come segue. L'alcole, dice egli, quando è concentrato contrae le sostanze essenzialmente cartilaginose, d'onde la necessità di adoprarlo debole da prima, indi surrogarlo con altro più forte. Un poco di ammoniaca, da quanto pare, impedirebbe l'inconveniente; ma, comunque si proceda, finisce per ingiallire le sostanze immersevi dentro, quando vi dimorano lungo tempo, e ne distrugge il colorito naturale. Talvolta l'aggiunta di una lieve proporzione d'acido cloridrico si oppone allo scolorimento; se non che, in altri casi, contribuisce a modificare profondamente l'aspetto dei pezzi imbevutine. Oltre a ciò, l'alcole scioglie dal più al meno parte delle materie grasse, e poi si va diluendo; onde il bisogno di rinnovarlo di tempo in tempo, e di distillarlo per ricuperarne almeno una parte.

Per via d'iniezione si fecero penetrare nei cadaveri e nelle loro parti varie sostanze o composizioni conservatrici; parecchie delle quali, come l'acido arsenioso proposto da Tranchina, le soluzioni alluminose da Gannal, quelle di sublimato corrosivo da Marquez, i liquidi siliciferi, il cloruro di zinco di Sucquet, il solfato dello stesso metallo da Strauss Durkheim, Filhol e Falconi, quantunque preservino dalla corruzione, nondimeno non pongono ostacolo all'indurimento, ed il cadavere in breve si mummifica.

Il simile fa il tannino quando sia in soluzione non abbastanza diluita.

Qualora i pezzi debbano essere tenuti per le sezioni anatomiche, Sucquet propose d'iniettare una soluzione concentrata d'iposolfito di soda, che non dà la rigidezza, nè preserva dall'alterazione troppo a lungo. Laonde, qualora il pezzo debba essere conservato in museo, egli suggerì di tuffarlo in una soluzione di cloruro di zinco, della densità di 4° all'areometro di Baumé.

Goedby, chimico inglese, immaginò diversi liquidi conservatori, avente ciascuno un grado speciale di saturazione.

Il primo si compone di

Sal comune grigio.	125,0
Allume	60,0
Sublimato corrosivo	0,1
Acqua	1000,0

Si fa bollire fino a soluzione.

Il secondo contiene i componenti del primo, tranne che, salvo le dosi del sale comune e dell'allume, si raddoppia quella del sublimato corrosivo, ed in cambio di 1000 parti di acqua, si allunga fino a 2000. Serve questo pei tessuti delicati, dacchè soffrirebbero da un liquido più concentrato.

Il terzo consta di

Sale comune grigio	250,0
Sublimato corrosivo	0,1
Acqua	1000,0

Si preferisce per quei pezzi in cui sussistono materie ossee, dacchè l'allume intacca il carbonato di calce.

Un quarto si compone di

Sale comune grigio	250,0
Acido arsenioso	1,0
Acqua	1000,0

Giova pei vecchi preparati anatomici e per quelli che tendono a rammollire e ad ammuffire.

Il quinto, che è il più gagliardo, si fa secondo la formola:

Digitized by Google

Sale comune grigio	250,0
Sublimato corrosivo	1,0
Acido arsenioso	1,0
Acqua	1000,0

Il prof. Owen si valse delle soluzioni indicate, con più vantaggio (come affermò) che dell'alcole, per conservare le materie nervose, e le usò quasi esclusivamente pei pezzi del Museo di chirurgia in Londra.

Van Vetter compose un liquido per lo scopo già indicato, che fu sottomesso a prova, e felicemente, dal Dr Duchenne, e con che i pezzi anatomici durano a lungo, non perdendo il colore e conservando una discreta elasticità.

Il liquido conservatore consta di 7 parti di glicerina, della densità di 22° B., di una parte di zucchero bruno, grezzo, e di una mezza parte di nitro: si fa mescolanza dei tre ingredienti, sinchè si forma una lieve posatura sul fondo del vaso, e vi s'immerge il pezzo anatomico, sia o no dissecato, avvertendo tuttavolta che val meglio siane fatta la dissezione, perchè, dopo essere stato immerso per qualche tempo nella glicerina, torna più difficile di operarvi sopra.

Il pezzo rimarrà tuffato nel liquido per un tempo proporzionato alla sua grandezza: per esempio, una mano vi starà per otto giorni. Nel ritrarla è rigida come legno, ma esponendola in luogo secco e caldo, la glicerina a poco a poco rimane assorbita, e con ciò ritorna la pieghevolezza nei muscoli e nelle articolazioni. La durata dell'esposizione all'aria del pezzo glicerinato deve essere protratta più o meno a lungo (per due o tre mesi), conforme alla stagione, ed alla lentezza maggiore o minore che la glicerina pone nell'essere assorbita. Allorchè non ne appaia più alla superficie, si dovrà verniciare il pezzo con vernice trasparente ed incolora, affine di accrescerne il grado di conservabilità. Se, trascorsi due o tre anni, si manifestassero muffe, si dovrà rinnovare la spalmatura della vernice. Non si creda che il pezzo così preparato sia morbido e pieghevole come quando è fresco; nondimeno è in tale stato da servire comodamente per le dimostrazioni di scuola.

Emilio Rousseau propose l'acqua creosotata per liquido conservatore dei pezzi che vi si tengono immersi, in cambio dell'alcole. Con due litri d'acqua e due grammi di creosoto, in vaso ben turato e lutato, i visceri rimangono imputrefatti per più anni, e con tale morbidezza che, dopo un quadriennio, avendoneli estratti, si poterono iniettare come se fossero in istato di perfetta freschezza. L'autore fa notare che a taluno potrebbe rincrescere l'odore del creosoto, e il fastidio di maneggiare i pezzi che lo esalassero; ma puranco avverte che si può rimediare all'inconveniente lavando replicate volte il pezzo con acqua fresca, indi immergendolo di nuovo nell'acqua creosotata, qualora si volesse mantenere intatto dopo di avere eseguito su di esso quella preparazione che piacque di farvi.

Pagliari (1864) pubblicò un altro processo per la perfetta conservazione dei pezzi che si debbano tenere all'aria libera. Consiste nel preparare un liquido con acqua, allume e belzoino, poco diverso dalla sua acqua emostatica, ed applicarne una spalmatura sul pezzo, ponendolo poscia all'aria libera.

Da quanto egli asseverò, il liquido vi deporrebbe sulla superficie uno strato sottile preservatore, una specie di trama finissima, invisibile all'occhio nudo, la quale farebbe officio di feltro antisettico, non concederebbe passaggio che all'aria pura, come il cotone, e perciò impedirebbe che i germi delle crittogame e degli infusorii venissero in contatto della sostanza animale e ne provocassero la putrefazione.

Nel caso in cui si volesse conservare il pezzo in istato di freschezza, non si avrebbe che ad immergere nel detto liquido, e lasciarvelo tutto tuffato, come si usa per altri liquidi di qualità somiglianti.

Il professore Brunetti di Padova immaginò pure un processo speciale per la conservazione dei pezzi anatomici, e, da quanto pare, riuscì ad effetti notevoli.

Occorrono quattro operazioni: il lavacro, il digrassamento, la concia e la disseccazione.

Si fa il lavacro col mezzo di un'iniezione di acqua pura, che passi pei vasi sanguigni ed i condotti delle secrezioni. Si fa spingendo l'acqua nella carotide col mezzo di siringa o, meglio, con tubo annesso ad un serbatoio, alto 4 metri, e si continua finchè il liquido, uscendo dalla estremità superiore libera dell'arteria, sia perfettamente incoloro. Dura da due a quindici ore. Con altra iniezione, fatta di alcole, come la precedente, si sposta l'acqua di cui i pezzi rimangono imbevuti: dura non più di un quarto d'ora.

Pel digrassamento si fa succedere all'alcole un afflusso di etere liquido, il quale penetrando fino ai tessuti, s'impadronisce, sciogliendole, delle materie grasse. È un'operazione la quale dura parecchie ore; e il pezzo può essere tenuto nell'etere finchè aggrada.

La concia si eseguisce con acido tannico sciolto nell'acqua. Da prima si scaccia l'etere col mezzo dell'acqua pura, indi si fa succedere la soluzione conciante. Brunetti non ne indicò il titolo, ma Jeannel opina che debba contenere da 15 a 20 per 100 di tannino.

Per disseccare il pezzo non si ha che ad introdurlo in vaso di doppio fondo, con acqua bollente nell'intraspazio. Il recipiente è tale, che vi si può

Digitized by Google

condurre una corrente d'aria secca, sotto pressione di due atmosfere, e spogliata dell'umidità naturale per tubo disseccatore, contenente cloruro di calcio, indi per una scatola di rame, che è mantenuta a 50° c. L'afflusso dell'aria scaccia dapprima l'eccedenza della soluzione di tannino di cui è pieno il tessuto vascolare, e dissipa l'acqua onde sono inzuppati i tessuti. La sua corrente è regolata da chiavetta, acciò l'aria non penetri in copia o soverchia o minore, poichè si deve cercare che i pezzi conservino il volume naturale. La disseccazione dura da un'ora e mezzo a cinque ore.

Il pezzo preparato come si disse è leggiero, col volume di prima, colle proporzioni relative originarie e con tutti i proprii elementi istologici. Può adoperarsi per sezioni delicatissime e ricerche squisite, non che servire per le dimostrazioni anatomiche e patologiche, dacchè non ha sofferto alterazioni nelle situazioni rispettive degli organi da cui è formato.

La concia, ossia l'uso del tannino e materie concianti per la conservazione delle sostanze animali e pei preparati anatomici non è d'invenzione del Brunetti. Altri prima di lui, stranieri ed italiani, e tra questi il Grimelli ed il Ruspini, l'avevano proposta e sperimentata; a lui devesi il merito principale di aver combinate le diverse operazioni dell'intero processo, perchè si riuscisse compiutamente allo scopo occorrente per l'anatomista ed il patologo.

Dal prof. Pacini si ha un mezzo valevole per le preparazioni microscopiche, e consiste in un liquido composto di

Sublimato corrosivo	p.	1
Cloruro di sodio	»	2
Glicerina a 25° B.	»	13
Acqua stillata	»	113

Si mesce, si lascia in quiete per due mesi, si diluisce con tre parti d'acqua stillata, si feltra e si adopera.

Latour propose due altri liquidi per tenervi tuffati i pezzi:

		I.	II.
Tartaro emetico . .	p.	6	6
Acqua distillata . .	»	278	500
Iodio.	»	4,12	»
Bromo	»	»	5

La *benzina con acqua*, l'*acqua fenicata* (99 p. d'acqua, 1 parte di acido fenico), l'*acqua cloroformizzata* forniscono dei risultati comparabili a quelli dell'alcole, per mantenere intatte le sostanze animali immersevi dentro; così pure uno strato di *paraffina fusa*; una soluzione di *solfato di ferro*; soluzioni di *protocloruro di stagno*, di *cloruro d'antimonio*; l'*acido solforoso*, l'*ossido di carbonio* e gli *olii essenziali* sarebbero agenti preservatori di qualche efficacia.

Lecanu, circa a parecchie delle diverse materie mentovate, osservò che quanto al tannino opera benissimo per la conservazione delle pelli, e malissimo per la carne muscolare; il sublimato corrosivo indura ed imbrunisce, eccettuati i muscoli che imbianca, per cui torna proficuo a conservare quando non importi che si mantenga l'aspetto naturale; il persolfato di ferro copre, a lungo andare, i pezzi di uno strato ocraceo di sottosolfato, oltre a che intacca gli ossi.

Il protocloruro di stagno (e ripetasi lo stesso di quello di antimonio) corrodendo gli ossi, non giova che per le parti cartilaginose e fibrose; l'acido solforoso riduce le parti tendinose ed il tessuto cellulare in poltiglia trasparente, ma non guasta le fibrose; gli olii essenziali sottraggono le materie grasse, ed i pezzi che vi stettero immersi, dopo estratti e seccati, talvolta diventano trasparenti: talvolta detti olii si addensano ed intorbidano; fa d'uopo in allora feltrarli e riversarli nei recipienti.

Il *creosoto*, l'*acido fenico*, l'*acido timico* posseggono azione conservatrice pari a quella dei sali di zinco, del bicloruro di mercurio e dei composti arsenicali. Una semplice macerazione per qualche giorno in soluzioni di $^1/_{500}$ di tali sostanze basta per rendere imputrescibili i cadaveri, che poscia, tenuti all'aria, si mummificano. E una simile mummificazione si compie qualora siano ravvolti in polveri inerti contenenti da 20 a 25 per 100 di acido fenico o di catrame.

La glicerina pare che possegga in alto grado la proprietà conservatrici, e particolarmente se mescolata con varii sali, metallici o no, zucchero, tannino, creosoto, acido fenico, acido timico.

Già riferimmo le ricette di Pacini e di Van Vetter, nelle quali appunto si ha come eccipiente la glicerina, e qui aggiungiamo che Brissard e Lukowski prepararono pezzi anatomici di bellissima conservazione colla glicerina fenicata.

In ultimo riporteremo le ricette di varie composizioni per uso degli anatomici, nelle iniezioni:

1° Sego gr. 357; cera gr. 15; olio d'olivo 90 gr. Si fa fondere insieme.

2° Bianco di balena 60 gr.; cera 4 gr.; trementina comune 30 gr. Si fa fondere. È un'iniezione che penetra molto a profondo.

3° Cera gr. 375; trementina comune 180 gr.; sego 90 gr.; essenza di trementina 30 gr. Si fa fondere.

4° Gelatina 375 gr.; acqua 5 litri. Si fa sciogliere. Nella stagione invernale bastano 220 gr. di gelatina.

5° Balsamo del Canadà. Cinabro quanto basta a

Digitized by Google

colorire. La iniezione n° 4 e quello del n° 5 sono principalmente preferite pei vasi capillari.

6° Resina 256 gr.; cera 300 gr.; trementina comune 375. Si fa fondere.

7° Cera 500 gr.; resina 250 gr.; trementina fina 180 gr.; cinabro 90 gr. Si fa fondere.

Talvolta si usa il mercurio; tal altra anche una lega fusibile; come pure fu provato il solo olio d'olivo misto con cinabro ed anche con minio.

CONSERVAZIONE TEMPORANEA DEI CADAVERI QUANDO SI VUOLE TARDARE A SEPPELLIRLI (*chim. tecn.*). — In certi casi, in ispecie quando faccia d'uopo di protrarre più giorni o qualche settimana la sepoltura solenne di un cadavere, od abbiasi da trasportarlo in luogo lontano, è necessario che si abbiano mezzi di un'efficacia sufficiente, durevole per un certo tempo, per preservarli dalla corruzione mentre rimangono sopra terra; perciò si studiarono e sperimentarono varie sostanze miste o sole, in forma d'iniezione o di semplice involucro esterno, per riuscire al detto fine.

La soluzione d'iposolfito di soda, proposta da Sucquet e introdotta per iniezione nel tessuto vascolare, adempie in modo perfetto allo scopo. L'iposolfito dev'essere neutro, nè acido nè alcalino; conserva finchè siasi trasformato a poco a poco in solfato di soda; ma qualora s'immergano i pezzi o s'inietti il cadavere con soluzione di solfato di zinco della densità di 1,3, rimangono inalterati.

L'iniezione è operazione costosa e lunga, per cui si pensò, per la conservazione temporaria, di usare polveri appropriate. Falconi propose un misto di segatura di legno, di solfato di zinco e solfato di ferro con essenza di lavanda. Il codice francese dà in proposito la formola seguente:

Segatura di legno	p.	50
Solfato di zinco polverizzato . . .	»	20
Essenza di lavanda.	»	1

Si mescolano le sostanze polverizzate, si depone il cadavere sopra uno strato di 4 a 5 centim. di altezza, e poi si copre tutto quanto colla detta polvere. Ne bastano da 20 a 30 chilogr. per un adulto.

Vafflard, direttore delle pompe funebri di Parigi, propose quest'altro miscuglio:

Segatura di legno	chil.	16
Acido fenico	»	4

L'efficacia di questa composizione fu comprovata da esperienze eseguite appositamente da una Commissione del Consiglio di sanità. I cadaveri che vi furono involti non si putrefecero e si mummificarono; che anzi, nei casi in cui la putrefazione era cominciata, cessò immediatamente e sparve il cattivo odore.

Mayet e Adrian cercarono di ottenere la conservazione temporanea con un misto di prezzo più mite che non sia la composizione precedente. Proposero:

Segatura di legno	chil.	25
Residuo di catrame di legno . .	»	5

Si adopera questa polvere come quella di Falconi e di Vafflard. Essa fa tardare la putrefazione per un certo tempo, senza che la impedisca; non pertanto riesce allo scopo voluto, cioè di mantenere intatto il cadavere pel tempo di ritardo occorrente a seppellirlo. Anche il coaltar unito alla segatura di legno od al gesso polverizzato produrrebbe lo stesso effetto.

CONSERVAZIONE DEI PEZZI FOSSILI MOLTO FRAGILI (*chim. tecn.*). — Gli ossi fossili, i lavori e frammenti di osso, di legno, e talvolta di terra, dissotterrati o fra gli avanzi delle abitazioni lacustri, o dalle torbe, o dai terreni che li contengono, o trovati nelle grotte, comunemente sono di tale fragilità, che difficilmente si possono maneggiare e conservare, e meno poi farne lo stampo.

Stahl, modellatore nel Museo di storia naturale di Parigi, a solidificare detti pezzi, tanto da poterli tenere, esaminare e cavarne la prova senza che si rompano, immaginò un processo che qui verremo a descrivere.

Per l'addietro, dice lo Stahl, si usò d'inzuppare di colla forte più o meno densa gli ossi fossili, e con ciò n'acquistavano una solidità sufficiente perchè si potessero prendere in mano e collocare a posto senza pericolo di rottura; ma l'effetto riusciva bene pei fossili non impregnati di materie saline, dacchè per quelli che n'erano impregnati avveniva che la colla perdeva l'azione indurante e non si otteneva lo scopo. Inoltre, quand'anche fossero induriti per tal modo, non si poteva arrischiar di pigliarne lo stampo, perchè, nell'atto di circondarli di gesso bagnato, la colla attirava l'umidità, si gonfiava, e spesse volte faceva screpolare il modello. Ed oltre al difetto designato, il gesso pel contatto della colla acquistava la tendenza a *sfarinare* nella superficie, onde l'impronta non riproduceva che grossolanamente il modello, senza ritrarne i minuti particolari.

Stahl, per cansare quegli inconvenienti, assodare i fossili molto fragili e qualsivoglia altro corpo di poca consistenza, o liquefacibile per l'azione dell'umido, si valse di altre materie, cioè della colofonia e del grasso di balena.

Quando si abbia un fossile di struttura leggiera o poroso, si prende una parte di colofonia, si fa fondere e bollire, e le si aggiungono quattro parti di spermaceti, mescolandole e tenendole in ebollizione. Si intinge un pennello nella composizione bollente, e se ne passano sul pezzo più strati successivi, in numero maggiore o minore, secondo la fragilità del pezzo. Questo, non appena sia raffreddato, è già ben solido, e se ne può fare lo stampo immediatamente.

Digitized by Google

Se il pezzo fosse di struttura serrata e fragile, giova meglio il solo bianco di balena fuso; e qualora la fragilità fosse tale da poterlo inumidire con acqua prima d'imbeverlo col bianco di balena, esso conserva meglio il colore primitivo, tranne che in questo caso non si usa il pennello, ma si tuffa nella sostanza fusa e bollente e si ritira immediatamente.

Dato il caso che il pezzo da rassodare fosse molto fragile, nè si potesse levare dal sito in cui fu scoperto, e però convenga di togliergli la fragilità prima di staccarlo, si potrà eseguire l'operazione e dargli col pennello il bianco di balena, purchè si abbia l'avvertenza di fare assorbire la materia che si rapprende alla superficie, portandovi vicino uno stoppaccio imbevuto di alcole ed acceso, facendo lambire la fiamma sullo strato di bianco di balena in modo che si liquefaccia: in allora è assorbito ed il pezzo ne rimane solidificato.

CONSERVE (*farm.*). — Si chiamano conserve i medicamenti di consistenza molle, formati con una o più sostanze medicamentose, di origine vegetale e aventi lo zucchero per eccipiente. Secondo la nomenclatura più recente, si chiamano *saccarolei molli*. Lo scopo della preparazione di questi medicamenti è di conservare varie sostanze medicinali nelle condizioni di composizione chimica e di efficacia nelle quali si offrono in natura. Ma di rado questo scopo si raggiunge perfettamente, perchè la presenza di notevole copia d'acqua nelle conserve favorisce la loro alterazione dopo un tempo più o meno lungo.

Le conserve si possono ottenere con radici, con foglie, con fiori, con frutti, infine con i varii organi delle piante.

Si distinguono, secondo il modo di preparazione, in varie sorta.

Eccone alcuni esempi:

1° Conserve di piante recenti.

Conserva di viole. — Si macinano i petali recenti delle viole fino a ridurli in polpa fina e omogenea, la quale si fa passare per staccio. Si unisce questa polpa a sciroppo densissimo ed appena tiepido, di zucchero. Così si ottengono le conserve di foglie di cochlearia, di crescione e simili.

Le polpe dei frutti, come quelle di ginepro, di tamarindo, di cassia, di cinorrodi, trattate nello stesso modo, forniscono le rispettive conserve. Però generalmente, quando la polpa dei frutti non è molto consistente, si preferisce unirle lo zucchero in polvere invece dello sciroppo, nella proporzione di tre parti di polpa per due di zucchero.

2° Conserve per cottura di piante secche.

Conserva di radici di angelica. — Si fanno bollire queste radici con la minor quantità possibile di acqua. Si riducono in polpa le radici rammollite, e questa polpa si unisce con uno sciroppo densissimo preparato col decotto della radice e contenente quattro parti di zucchero per una di polpa.

3° Conserve di piante in polvere.

Conserva di rose. — Rose rosse in polvere p. 5; acqua distillata di rose p. 10; zucchero in polvere p. 40.

Si lascia la polvere di rose a contatto per due o tre ore nell'acqua distillata di rose e vi si unisce a freddo lo zucchero.

4° Conserve di piante recenti cotte nello sciroppo.

Conserva di fusti d'angelica. — Si tagliano i fusti in pezzi e si tuffano per pochi minuti nell'acqua bollente. In seguito si pelano i fusti stessi e si fanno bollire nell'acqua fino a che siano divenuti teneri in modo da essere facilmente traversati da una spilla. Si tolgono i fusti dal decotto e si lasciano sgocciolare. Col decotto si prepara uno sciroppo di consistenza ordinaria, nel quale si ripongono i pezzi di angelica. Dopo alcune ore di digestione si toglie di nuovo l'angelica, si fa sgocciolare e si fa cuocere lo sciroppo finchè diventi densissimo. In questo sciroppo si lasciano per qualche tempo di nuovo immersi i fusti facendo bollire per alcuni minuti. Dopo dieci o dodici ore si tolgono i fusti e si fanno seccare entro una stufa collocati sopra uno staccio.

Così si preparano eziandio le conserve di cedro, di arancio e simili, che si chiamano pure col nome di *canditi*, e che si preparano più spesso dai confettieri che non dai farmacisti.

Tutte le conserve si devono serbare in luoghi freschi, asciutti, in recipienti non metallici e difese il più che si può dal contatto dell'aria.

CONSOLIDA (*Consolida maggiore*, *Symphytum officinale*) (*farm.*). — Pianta la cui radice è usata in medicina, e che trasse il nome da *consolidare*, perchè gli antichi le attribuirono facoltà agglutinanti e cicatrizzanti. Cresce spontanea e in abbondanza nelle praterie umide, vicino alle maremme ed ai ruscelli di quasi tutta l'Europa. Ha radici gialle, appena ramose, di un bruno nerognolo al di fuori, bianche e vischiose nell'interno, fibrose ed allungate.

In Italia si conosce con varii nomi, oltre all'indicato, cioè di *erba confermo*, *erba rustica*, *orecchio di asino*.

La radice di consolida ha sapore mucilaginoso, cui segue il gusto di astringente. Forma un decotto molto viscido, con poco principio astringente, per cui è piuttosto un emolliente che uno stittico, come si opinò in altri tempi. E se giova nelle emorragie, ciò deriva piuttosto dalle sue proprietà emollienti e rilassanti, nei casi di irritazione con febbre, che da una qualche azione di astringimento.

Si adopera puranco nelle diarree, in forma d'infu-

Digitized by Google

sione, fatta con 20 gr. di radice in 1 litro d'acqua.

In certi luoghi le radici e le sommità servono di cibo vegetale.

CONTAGOCCIE (*farm.*). — Istrumento da cui facendo scendere un dato liquido a goccia a goccia, si può, dal numero di esse, conoscere con molta approssimazione quanto col detto numero equivalgano in peso. Ne furono immaginati parecchi: diremo dei principali, riportando anche la Tavola rappresentante la corrispondenza tra il numero delle goccie e il peso che loro equivale.

Un contagoccie generalmente adottato è quello che fu immaginato da Salleron, il quale consta di una piccola boccia (fig. 4), che porta un pippio nella pancia, più verso il fondo che verso il collo. Si empie fino ad un certo punto del liquido, si prende in mano e si piega delicatamente in guisa

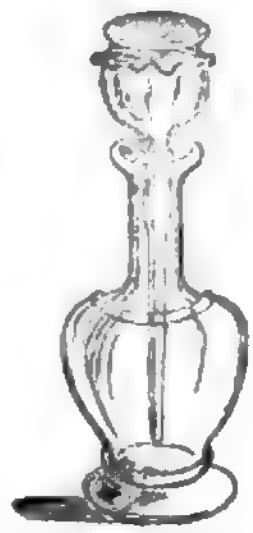
Figura 4.

che il liquido debba uscire dal pippio. Bisogna acquistare l'abitudine del maneggiarlo, acciò nel tenerlo piegato le goccie cadano spiccate ad una ad una, e si possano contare con sicurezza.

Un altro strumentino per lo stesso scopo, costrutto dal medesimo, consta di una specie di fiala a forma di cornamusa, con una piccola tubulatura infitta nella parte rigonfia. Si tiene ritto, od un piede col suo estremo più grosso al basso; vi si introduce il liquido per la tubulatura, contro la cui bocca si applica il pollice per chiuderla; si rovescia verso l'altra estremità che è ristretta, di modo che il liquido discenda fino ad essa, mentre l'aria occupa lo spazio vuoto di sopra; levando per un istante il pollice, cade una goccia; riapplicandolo si ferma la caduta di altro liquido, ma ritogliendolo si stacca una seconda goccia, e così alternatamente, di guisa che coll'abitudine si riesce a far cadere più goccie, una appresso l'altra, e si possono contare agevolmente.

Un altro contagoccie di origine inglese (fig. 5) si compone di una specie d'imbutino, a collo prolungato ed affilato, a pancia tondeggiante, e chiuso al di sopra con membrana di gomma elastica. La parte grossa del collo, vicino al punto in cui è il gonfio dell'imbuto, è smerigliata, per cui entra a dolce fregamento in boccetta sottoposta pure smerigliata nell'interno della gola.

Figura 5.



Si empie la boccia del liquido da gocciare e vi si fa scendere il collo dell'imbuto, tenendo compressa col pollice la membranella; poi introdotto, si cessa dal comprimere. La membrana torna a stendersi orizzontalmente per la propria elasticità, e si opera un po' di vuoto, per cui il liquido sale entro l'imbuto fino ad un certo punto dell'altezza. Quando si voglia adoperare, si prende per l'orlo col medio e il pollice, si leva dalla boccia, e si fanno cadere le goccie premendo con delicatezza la membrana coll'indice, e procedendo con tali norme che ora premendo, ora allentando, si faccia uscire il liquido regolatamente.

Il *Codice farmaceutico francese* prescrive che, per ottenere l'uniformità delle goccie, cioè di peso uguale, debbasi avere tale il contagoccie, che dia ciascuna goccia del peso di 5 centigrammi per l'acqua stillata, alla temperatura media di 15° c.; a tale effetto il becco deve avere il diametro di 3 millimetri.

Labaigne, che si occupò con singolare pazienza di questo strumentino, e lo studiò nei particolari, osservò che quando si tratta del diametro del becco, si deve intendere non solo del diametro interno, sibbene di quello dell'orifizio colle pareti insieme, poichè la misura dell'orifizio soltanto non influisce che sulla rapidità del gocciamento, non sulla grandezza delle goccie. Allorquando è capillare le goccie cadono più lente, ma pur sempre ugualmente grosse, poco importando che l'apertura sia alquanto di più larga od alquanto di meno.

Avendo egli verificato che la capillarità contribuisce efficacemente sul peso delle goccie, ne concluse che torna essenziale che esplichi l'azione sua compiutamente sulle pareti dell'orifizio; onde importa che siano ben bagnate dal liquido, e che pertanto non siano spalmate nè velate di materia untuosa, di guisa che respingano l'acqua e però non s'inumidiscano. Inoltre, avendo pur notato che

Digitized by Google

la posizione in cui si tiene il contagoccie influisce sul loro peso, consigliò di tenerlo verticale, dacchè qualsivoglia altra maniera di situarlo porterebbe un accrescimento della grandezza delle goccie in proporzione manifestissima.

E poichè col mezzo dei contagoccie usuali non si evitano i difetti notati ed altri, perciò Labaigne si applicò a congegnarne uno, col quale si cansassero tutti, procurando di conseguire con quello di sua invenzione i risultati seguenti:

1° Che fosse esatto, che è quanto a dire non fornisse goccie le quali oltrepassassero o rimanessero al di sotto dei cinque centigrammi;

2° Che fosse incorrodibile dai liquidi diversi, acidi, alcalini, o di altra natura, adoperati in chimica ed in farmacia;

3° Che fosse composto di un solo pezzo e della stessa materia;

4° Che si empia da se stesso, per quanto sia tenue la quantità del liquido da introdurvi;

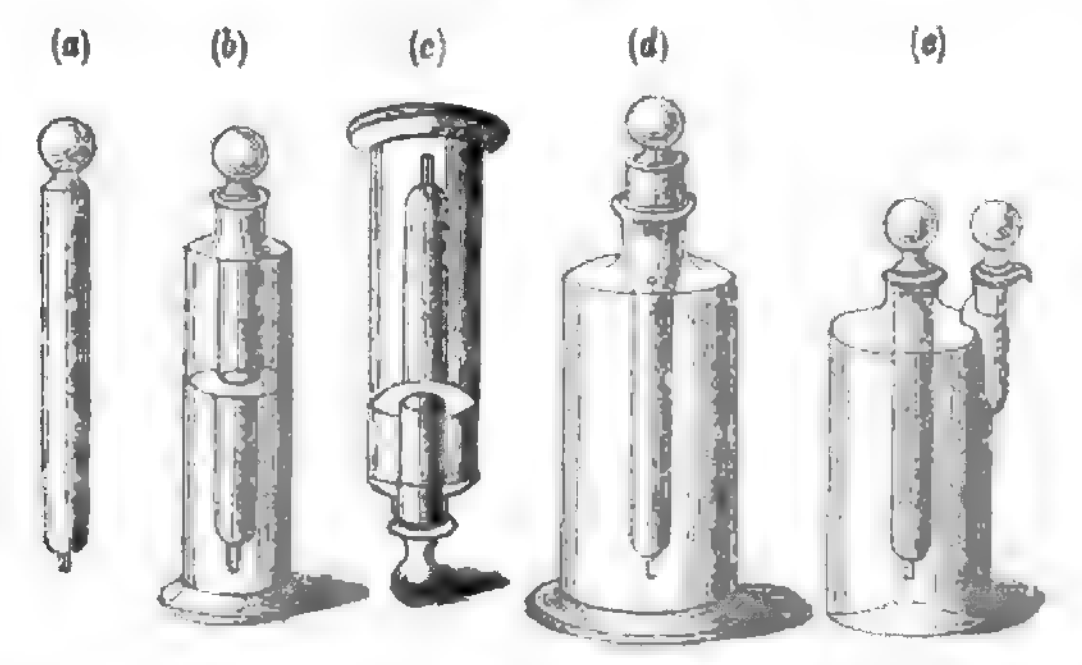
5° Che stillasse giù le goccie ad una ad una, senza uopo di altra pressione tranne quella del liquido medesimo;

6° Che fosse adattabile a qualsivoglia forma di bottiglia;

7° Che si potesse tranquillamente affidare anche agli inesperti, senza tema di errori, e contemporaneamente prestasse l'occorrente servizio al chimico ed al farmacista.

Il contagoccie del Labaigne consta principalmente di un tubo (fig. 6, *a*) di vetro di un solo pezzo, la cui parte superiore è gonfia a modo di

Figura 6.



palloncino, e l'inferiore si restringe terminando in un cannellino a foro capillare a calibro, statogli saldato a lampada, e ciò affine di averlo di tale orifizio che dia le goccie del peso determinato dalla farmacopea francese. Al di sotto del palloncino o bolla è alquanto conico od ingrandito, e smerigliato al di fuori, acciò quando si introduce in una bottiglia vi faccia da turacciolo nella gola. Sotto l'ingrandimento sono due fori, che hanno ad iscopo: 1° di concedere sfogo all'aria allorchè, immergendolo in un liquido, verticalmente, si voglia che riceva il liquido che deve contenere; 2° per introdurre nuovo liquido e ad espellere l'aria. Allorchè il livello è troppo basso nella bottiglia, perchè il liquido vi si possa introdurre, è necessario di capovolgere la bottiglia per ottenerne l'empimento.

Nella figura (*b*) è rappresentato il contagoccie quando è intromesso in una bottiglia in cui il liquido basta perchè l'empimento si compia senz'altra manovra; e nella figura (*c*) si vede capovolto colla bottiglia stessa, quando per la scarsità del liquido è giocoforza procedere al rovesciamento dall'alto al basso.

Posto che lo strumento sia empito, si toglie dalla bottiglia, e stillano le goccie dal cannellino capillare con sufficiente lentezza perchè si possa contarle comodamente: quello della figura (*b*) può essere affidato a mani inesperte, come all'infermo che deve misurare la piccola quantità di un dato medicamento liquido, per diluirlo in qualche bibita, od assumerlo in altro modo, una o più volte al giorno, e di seguito. Le bottigliette aventi la capacità di 15 a 30 grammi saranno le più convenienti al bisogno.

La figura (*d*) mostra un contagoccie ed una bottiglia per l'uso interno delle officine. Non differisce dal precedente che per un solo particolare, cioè che, in cambio di terminare di sopra a bolla chiusa, porta un turacciolo smerigliato. Serve a duplice scopo: 1° per contare le goccie, ed in allora si tiene turato, e il liquido stilla per l'orifizio capillare; 2° per contare a grammi, e in allora si leva il turacciolo e si versa per la bocca di sopra,

Digitized by Google

tenendolo fermo nella gola della bottiglia ed inclinando questa opportunamente.

Nella figura (*e*) si ha un modello di bottiglia pur destinata per l'uso delle officine. Ha due gole, una centrale per intromettervi il contagoccie, e l'altra laterale e turata nel modo onde sono le solite bottiglie smerigliate, per avere agevolezza di versare il liquido secondo che si abbisogna.

Il Labaigne giudica le disposizioni rappresentate dalle figure *d* ed *e* come quelle che tornino più giovevoli nella pratica quotidiana. E di fatto, nota egli, qualora si tratti del caso di stillare dieci goccie di laudano in una pozione, o il farmacista continuerà nella vecchia abitudine di farle cadere dalla bottiglia comune, sollevando il turacciolo, e inducendole a scendere tra l'interno della gola e il turacciolo sollevato, e darà goccie di peso variabile, od infine, più scrupoloso, prenderà uno dei consueti contagoccie, lo introdurrà nella bottiglia, e stillato l'occorrente, sarà costretto di riversare il superfluo nella detta bottiglia, e poscia dovrà lavare lo strumentino. Ma quale non sarà la perdita del tempo, e quante le diligenze per un buon lavacro? Ma procurandosi bottiglie col rispettivo contagoccie per ciascuna, simili a quelle dei modelli *d* ed *e*, in allora, per poco che proceda guardingo, non avrà da temere di aver mancato alla dose prescritta, nè avrà uopo di riversamenti e di lavacri.

Bussy pronunciò un giudizio favorevolissimo al contagoccie di Labaigne, e Boudet lo lodò non meno.

Vigier, nell'occasione che fu resa pubblica la invenzione suddetta, fece conoscere alla Società farmaceutica di Parigi alcuni particolari sull'uso del contagoccie, meritevoli di essere riferiti. Il Vigier disse che da lungo tempo vendeva de' contagoccie, e che prima di metterli in ispaccio riconosceva con apposito esperimento in precedenza di qual peso fossero le goccie che n'uscivano, indi notava sull'astucchio di ciascuno quanto avea verificato egli stesso direttamente. Soleva poi trascegliere tra gli strumentini quelli che erano ben calibri e fornivano una goccia del peso rispondente a 5 centigr. d'acqua; ma ciò portava molta fatica, e la necessità di rigettare i troppo lontani dalle condizioni normali ristabilite dal Codice farmaceutico, per cui vedeva l'utile di adottare il contagoccie nuovo. Inoltre egli aveva stabilito per la sua officina, che ciascun liquido avesse un contagoccie proprio, da non servire in altri casi, e, determinato il valore delle goccie che fornisse, l'aveva indicato sulle etichette delle bottiglie stesse. Per questa ragione di provare replicatamente i contagoccie, erasi persuaso che il peso delle goccie varia ben poco, quando si attinga il liquido da un vaso pieno o molto scemo; come pure aveva osservato che tra liquido e liquido passa notevole differenza circa al peso delle goccie, secondo la loro densità, coesione, ecc. Ad esempio, 60 goccie di cloroformio gli corrisposero ad 1 gr.; bastarono a ciò 50 di etere, 37 di tintura d'iodio, 35 di alcolaturo d'aconito, 30 di tintura d'oppio e 10 soltanto di glicerina.

Noi daremo, in complemento delle cose dette, la tavola che fu inserita nel *Codice farmaceutico francese*, nella quale è fatto conoscere in quali rapporti stiano fra di loro i pesi di 20 goccie di varii liquidi medicinali, relativamente a 20 goccie d'acqua distillata, il cui peso sia equivalente ad 1 grammo, stillandole con un contagoccie il cui orifizio abbia un diametro che le fornisca del detto peso:

Nomi dei liquidi	Grammi
Aceto bianco	0,760
Acido cloridrico a 1,17 di densità	0,950
» cianidrico ad $^1/_8$	0,804
» nitrico a 1,42	0,861
» solforico a 1,84	0,700
Acqua distillata, acqua zuccherata	1,000
» di fiori d'arancio	0,760
Alcolato di melissa	0,350
» di coclearia	0,373
Alcolaturo di aconito	0,397
Alcole di 90° centesimali	0,335
» assoluto	0,311
» solforico (acqua di Rabel)	0,360
» nitrico	0,377
Ammoniaca a 0,23	0,909
Cloroformio	0,370
Etere solforico puro	0,263
» acetico	0,513
Glicerina	0,837
Laudano di Rousseau	0,571
Laudano di Sydenham	0,588
Liquore di Hoffmann	0,294
Liquore di Van Swieten	0,666
» del Fowler	0,868
Olio di crotontiglio	0,410
» di ricino	0,465
» di papaveri	0,434
» di olivo	0,427
» di mandorle dolci	0,427
» canforato o balsamo tranquillo	0,408
Olio volatile di menta piperita	0,400
» di trementina	0,385
Tintura d'arnica	0,340
» di belladonna	0,391
» di castoro	0,357
» eterea di castoro	0,243

Digitized by Google

Nomi dei liquidi	Grammi
Tintura di colchico (bulbi)	0,356
» di colchico (semi)	0,390
» di digitale	0,344
» eterea di digitale	0,270
» di valeriana.	0,384
» di aloe	0,344

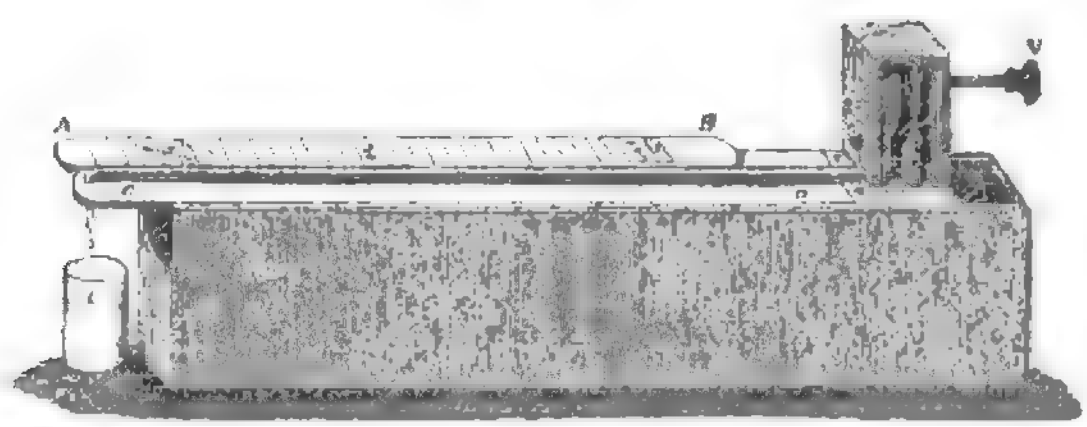
Non parci inutile di qui rammemorare che i liquidi composti ai quali si riferisce la tabella, s'intende che siano stati preparati in conformità delle ricette portate dal suddetto *Codice farmaceutico francese*.

Salleron, che dal canto proprio, esperimentando sui cantagoccie da lui costrutti, aveva fatto parecchie osservazioni (analoghe a quelle del Labaigne, ed in precedenza) circa all'influenza delle pareti dell'orifizio sul valore delle goccie, fece eziandio conoscere alcuni particolari importanti sulla differenza che passa tra una sostanza sciolta o diffusa in un liquido, e quella combinatagli chimicamente, per modificare il peso delle goccie che se ne ottengono collo stesso strumento. Egli trovò che la massima parte dei corpi che sono mescolati in un liquido, o sciolti o sospesi, non mutano sensibilmente la coesione del solvente, mentre quelli che gli si combinano chimicamente ne cangiano in modo notevole il peso delle goccie. In conseguenza di ciò, siccome l'alcole in tenue quantità, misto coll'acqua, ne diminuisce considerevolmente il peso delle goccie, propose di valersi del contagoccie per determinare la ricchezza alcolica delle tinture farmaceutiche. In ultimo accennò che la soda, in opposto delle altre sostanze disciolte, fa crescere il peso delle goccie di acqua uscenti dal contagoccie, portandolo da 50 milligrammi a 60.

Contagoccie per le determinazioni alcolometriche dei vini, tinture, ecc. — Berquier e Limousin congegnarono uno strumento per riconoscere la forza alcolica dei vini e tinture alcoliche, desumendola dal fatto « che quando un liquido alcolico esce a goccie da un tubo, le goccie risultano tanto più piccole, quanto il liquido è più alcolico, e, per contrario, tanto più grosse quanto è più acquoso ».

Se abbiansi due tubi di piccolo diametro interno, calibri ed uguali, aperti ai due estremi, e si empiano uno di acqua e l'altro di alcole, si osserva che facendo cadere da ambedue un numero uguale di goccie, il liquido rimane molto più alto nel cannello dell'alcole che nell'altro, e che la rimanenza in quello dell'alcole è tanto maggiore quanto più il liquido è ricco d'alcole, e per converso. Partendo da ciò, costruirono lo strumento seguente (figura 7). Prendesi un cannello di vetro C D di 30 a 35 cent. di lunghezza, del diametro interno di un millimetro all'incirca. Si stira da un capo e si piega ad angolo retto alla lampada, in modo da averne un becco di due millimetri di diametro, restringendone tuttavolta l'orifizio in modo che sia capillare. Piegasi pure, ma in senso opposto, l'altro capo, e gli si connette un

Figura 7.



palloncino di gomma elastica O, simile a quello dei contagoccie comuni, e si adagia il cannello sopra assicella di legno, e si chiude il palloncino in cassettina fissa a quella. Con una vite micrometrica V, che trasmette la pressione ad una tavoletta mobile, si comprime o si rallenta il palloncino, e per tal modo si opera un'azione aspirante o comprimente. Se, dopo aver compresso il palloncino, si fa immergere il becco dello strumento in bicchiere con acqua stillata, si gira la vite da concedere al palloncino che si dilati, l'acqua sarà aspirata. Si fermerà quando arrivi allo 0 della scala che è nel regolo annesso all'assicella. In allora movendo la vite in verso contrario, cioè comprimendo il palloncino finchè siano stillate fuori 10 goccie, si vedrà che la colonna del liquido rimane appena di due cent. nella lunghezza del cannello. Operando in modo uguale coll'alcole assoluto, la lunghezza del liquido rimasto nel cannellino è di 19 a 20 centimetri. Replicando ancora con liquidi alcolici di ricchezza nota, si riconosce che la colonna liquida, rimanente dopo l'uscita delle 10 goccie, è in rapporto costante colla loro ricchezza alcolica. L'assicella porta un regolo, come si accennò, che è mobile, e può scorrere lungo il cannello, e questo per evitare le correzioni della temperatura, poichè sperimentando con acqua e liquore

Digitized by Google

alcolico, comparativamente ad ugual grado termometrico, e quando si fa la prova coll'acqua, portando il 100° all'altezza della colonna, si vedranno subito le differenze. Occorre poi, prima di eseguire un assaggio, lavare l'interno del cannello con una porzione del liquido da sperimentare, assorbendolo e facendolo uscire per due volte per tutta la lunghezza. Basta pochissimo alcole per indurre una differenza sensibile nei gradi della scala; tra l'acqua pura e l'acqua con un centesimo di alcole si verifica la differenza di tre gradi.

È da considerare che tale strumento fornisce dati più precisi quando si tratta di liquidi poco alcolici, che per quelli che ne sono più ricchi, mentre la materia estrattiva non esplica influenza sensibile sulle indicazioni dello strumento. Si hanno col vino uguali gradi quanto con acqua del medesimo titolo alcolometrico.

CONTRAIERVA (*farm.*). — Radice esotica che ha qualche analogia con quella di valeriana. È quasi inusata. Opera come stimolante e diaforetico.

CONTRAVVELENI od **ANTIDOTI** (*chim. tox.* e *farm.*). — Sostanze che si amministrano per impedire che un veleno trangugiato continui nella sua azione letale, sia perchè incontrandolo nello stomaco si uniscano con esso, traendolo in una combinazione inerte; sia perchè agiscano su parte, o sopra l'intera economia animale, e vi attutino o diminuiscano notevolmente i disordini gravi prodotti dalla ingestione della materia tossica.

Siccome parlando delle varie materie venefiche, specialmente negli articoli che spettano alla tossicologia, si tratta pur anco de' rispettivi contravveleni, perciò si rimanda il lettore ai luoghi in cui è discorso di ciascuna di esse.

CONTUSIONE (*farm.*). — È un ammaccamento, una pestazione incompiuta delle sostanze tenaci, una rottura delle fragili e fornite di durezza, che non va fino alla polverizzazione, e che si eseguisce per suddividerle alquanto e renderle più facilmente permeabili dai liquidi coi quali si devono trattare affine di sciogliere o di esaurire dei principii solubili.

Si eseguisce gettando la sostanza nel mortaio e percotendola perpendicolarmente col pestello e con forza bastevole da schiacciarla, separarne le fibre, frantumare i pezzi. Si conduce l'operazione più o meno innanzi a seconda che la pratica insegna, e conforme alla resistenza che ciascuna materia opponga più o meno gagliarda alla penetrazione del solvente.

CONVALLAMARETINA (*chim. gen.*). — Facendo agire gli acidi o gli alcali sulla convallamarina, si forma un prodotto che si depone dal liquido in pagliuole cristalline che si aggrumano in massa resinosa quando si fanno bollire nell'acqua, si fondono a più forte calore e si decompongono per distillazione secca. Tale prodotto fu chiamato *convallamaretina*.

CONVALLAMARINA (*chim. gen.*). — Valz la estrasse dalla *convallaria maialis*, insieme colla convallarina. Si ottiene diluendo l'acqua madre d'onde si depose la convallarina, feltrandola, digerendola col carbone animale, precipitandola coll'acido tannico, e separando l'acido tannico col mezzo dell'ossido di piombo.

È una polvere bianca, di sapore amaro, con un gusto dolciguo particolare che si sviluppa più tardi. Si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcole, ed è quasi insolubile nell'etere. Quando si ha in soluzione acquosa e s'inacidisce coll'acido solforico, poi si fa bollire, si sdoppia in zucchero, acqua e convallamaretina. È colorata di giallo dall'acido nitrico; in viola dall'acido solforico concentrato, ma diluendo la tinta scomparisce. Gli alcali decomponendola ne separano della convallamaretina.

CONVALLARETINA (*chim. gen.*). *Vedi* CONVALLARINA.

CONVALLARIA (*chim. gen.*). — I fiori della *convallaria maialis* fornirono ad Herberger, distillandoli con acqua, una tenue quantità di una sostanza volatile, cristallina, di un forte odore canforaceo, ed un principio amaro. Valz ottenne dalla pianta due composti diversi, la *convallarina* e la *convallamarina*.

Lo stesso chimico estrasse dalle foglie e dal gambo della *convallaria multiflora*, giglio della valle, dell'asparagina, dell'amido, dello zucchero, dell'acido citrico, dell'acido malico, ed una sostanza cristallizzabile che produceva un senso di irritazione in gola.

CONVALLARINA (*chim. gen.*). — Fu trovata da Valz nella *convallaria maialis*. Si raccoglie la pianta in fioritura o dopo, si secca, si polverizza e si esaurisce con alcole di 84 cent. Si precipita la tintura alcalina con sottoacetato di piombo; si toglie con acido solfidrico l'eccesso del metallo e la convallarina cristallizza dal liquido concentrato. Si raccolgono i cristalli e si purificano lavandoli coll'etere.

Cristallizza in prismi dritti, rettangolari, lievemente solubili nell'acqua, a cui trasfondono un sapore irritante e la proprietà di spumeggiare allorchè si dibatte. Facendola bollire a lungo cogli acidi si sdoppia in zucchero e *convallaretina*, materia che è in massa cristallina, di un bianco giallognolo, solubile nell'etere, e di lieve sapore resinoso.

Valz attribuì alla convallarina la formola $C^{34}H^{62}O^{4}$, ed alla convallaretina la formola $C^{14}H^{26}O^{3}$.

CONVOLVULICO ACIDO (*chim. gen.*). — Acido che piglia nascimento dalla convolvulina, allorquando è fatta reagire colle basi.

Fu ottenuto primamente da Kaiser, che lo chiamò *idro-rodeoretina*, e gli assegnò la formola $C^{18}H^{72}O^{21}$; poscia fu studiato da Mayer, che lo chiamò *acido*

Digitized by Google

rodeoretico e ne mutò la formola in $C^{36}H^{62}O^{19}$, e lo considerò come bibasico. In appresso lo stesso Mayer ne modificò ancora la formola, considerandolo come tribasico, conforme alla vecchia maniera di notazione chimica, onde, stando alla moderna, sarebbe sebasico, e rappresentato da $C^{62}H^{106}O^{35}$. Esso sarebbe ingenerato dalla convolvulina per la fissazione di tre atomi di acqua supra due di convolvulina:

$$\underbrace{2C^{34}H^{50}O^{16}}_{\text{convolvulina}} + 3H^2O = \underbrace{C^{62}H^{106}O^{35}}_{\text{acido convolvulico.}}$$

Si prepara facendo bollire per qualche tempo 100 grammi di convolvulina in 500 grammi di acqua di barita, ed agitando di frequente. Si lascia raffreddare il liquido, e si precipita la barita con acido solforico in lieve eccedenza, togliendo poi quest'eccedenza facendolo digerire col carbonato di piombo. Siccome si scioglie del piombo, così dev'essere pure tolto dal liquido mediante l'idrogeno solforato. Si feltra nuovamente e si svapora a bagno maria.

L'acido convolvulico è una sostanza bianca, moltissimo igrometrica, e che somiglia per l'apparenza alla convolvulina. È solubile in qualsivoglia proporzione nell'acqua e nell'alcole; insolubile nell'etere. La soluzione acquosa possiede reazione acida forte, ed un lieve odore che fa sovvenire quello dei pomi cotogni. Scaldandolo si rammollisce alquanto al di sotto di 100°; si fonde tra 100 e 120° e si decompone a temperatura più elevata.

L'acido acetico lo scioglie, e similmente l'acido nitrico diluito, ma in piccola quantità operando a freddo, e più copiosamente a caldo senza che lo alteri. Se poi l'acido nitrico fosse concentrato, in allora lo convertirebbe in acido ossalico ed in acido ipomico $C^{10}H^8O^4$, il quale è un isomero dell'acido sebacico. L'acido solforico concentrato lo scioglie in rosso carmino, colore che poi volge al bruno entro un certo tempo: tale soluzione lasciata a sè per lungo tempo depone una sostanza di un nero bruno.

Nelle reazioni descritte cogli acidi, l'acido convolvulico somiglia alla convolvulina.

Quando si faccia bollire coll'acido solforico o coll'acido cloridrico diluiti, oppure si digerisca coll'emulsina, si sdoppia in acido convolvulinico ed in glucoso, fissando gli elementi dell'acqua:

$$\underbrace{C^{62}H^{106}O^{35}}_{\text{ac. convolvulico}} + 8H^2O = \underbrace{C^{26}H^{50}O^{7}}_{\text{ac. convolvulinico}} + \underbrace{6C^6H^{12}O^6}_{\text{glucoso.}}$$

Decompone i carbonati alcalini e terroso-alcalini, con effervescenza, espellendone l'acido carbonico, e specialmente quando è aiutato dal calore. In soluzione o acida o saturata con ammoniaca non precipita veruno sale metallico neutro, ma forma un precipitato bianco voluminoso col sottoacetato di piombo.

Convolvulati. — Sarebbero sebasici qualora stiano i risultati delle analisi di Mayer e il modo con che le interpretò.

Convolvulato di potassa. — Si ottiene saturando l'acido con una soluzione dell'alcali, svaporando a secco e ripigliando coll'alcole che scioglie la potassa eccedente e lascia indisciolto il sale. Contiene 5,65 per 100 di potassa. È amorfo, solubilissimo nell'acqua, poco solubile nell'alcole. In soluzione acquosa ha sapore amaro; manifesta l'odore dei cotogni; si fonde tra 100 e 110°.

Convolvulato di barita. — Se facciasi bollire l'acido convolvulico con idrato di barita in eccedenza, se ne ha un sale corrispondente alla formola $C^{62}H^{102}\overset{\prime\prime}{Ba}^2O^{35}$; qualora l'acido fosse in eccedenza, se ne avrebbe un sale acido, rappresentato dalla formola $C^{62}H^{104}\overset{\prime\prime}{Ba}O^{35}$. Sono amorfi ambedue, diafani, fragili, amari, con odore simile a quello dei cotogni, solubilissimi nell'acqua e nell'alcole, fusibili fra 100 e 110°.

Convolvulato di calce, $C^{62}H^{102}\overset{\prime\prime}{Ca}^2O^{35}$. — Quando si bolle l'acido convolvulico con latte di calce, in guisa che la calce si trovi in eccedenza, se ne ha un sale neutro, amorfo, giallognolo, e la cui soluzione esala l'odore dei cotogni.

CONVOLVULINA, $C^{34}H^{50}O^{16}$ (*chim. gen.*). — Sostanza resinosa che si estrae dal rizoma del *convolvulus schiedanus* (Zucc.), ossia dalla gialappa officinale, e sembra omologa colla gialappina, la quale si trae dalla gialappa fusiforme (*convolvulus orizabensis* Pell.), poichè ne differirebbe solo per CH^6, avendo la gialappina la formola $C^{28}H^{56}O^{16}$.

Secondo il Mayer, la convolvulina e la gialappina coesisterebbero in varie specie di gialappe, e la prima abbonderebbe nelle varietà che hanno forma di tubercoli; la gialappina predominerebbe nelle fusiformi; ma l'asserto non è sicuro abbastanza.

Da principio il Mayer le aveva attribuita la formola $C^{72}H^{122}O^{37}$; poscia la mutò in quella che riportammo di sopra; il Kaiser la rappresentò colla formola $C^{34}H^{35}O^{10}$, e Laurent con $C^{34}H^{40}O^{12}$.

Si prepara esaurendo la radice del *convolvulus schiedanus* con acqua bollente; poi seccandola e polverizzandola finamente; trattandola per tre volte con alcole di 90 cent. due volte il peso della polvere per ogni trattamento; diluendo con acqua il liquore alcolico finchè rimanga di un torbido permanente; scolorando con carbone animale; feltrando e distillando per ricuperare l'alcole. Si svapora a secco il residuo della distillazione e se ne ha una materia resinosa, la quale corrisponde al 10 e fino al 15 del peso della radice. Si polverizza e si esaurisce con etere affine di sciogliere una resina che vi è solubile, indi si scioglie il residuo del trattamento etereo nella

Digitized by Google

minore quantità possibile di alcole assoluto, e si aggiunge dell'etere per precipitare la materia che fu disciolta dall'alcole; si ripete la soluzione nell'alcole e la precipitazione col mezzo dell'etere, finchè questo s'impadronisca della resina eterogenea. La convolvulina preparata come si disse può essere considerata in istato di purezza.

La convolvulina ha l'aspetto di una resina trasparente ed incolora, che è riducibile in una polvere bianca, simile a quella della gomma arabica. È insipida ed inodora, lievemente solubile nell'acqua, facilmente nell'alcole, insolubile nell'etere, nel che è diversa dalla gialappina. La soluzione alcolica manifesta un debole contrassegno di reazione acida. Quando è umida si fonde al di sotto di 100°; secca, non comincia a rammollirsi che a 146°, e si strugge solo a 150° in un liquido trasparente e giallognolo; a 155° si decompone. Scaldata su lamina di platino, in contatto dell'aria, si accende e arde di fiamma fuliginosa, diffondendo un odore che somiglia a quello del caramele.

Quando è polverizzata sottilmente si discioglie nelle soluzioni alcaline calde, e pur anco nelle fredde, trasformandosi in acido convolvulico secondo l'equazione

$$\underbrace{2C^{34}H^{50}O^{16}}_{\text{convolvulina}} + 3H^{2}O = \underbrace{C^{68}H^{106}O^{36}}_{\text{ac. convolvulico.}}$$

Si discioglie eziandio nell'acido acetico. L'acido nitrico quando è diluitissimo non la discioglie che molto difficilmente a freddo; a caldo la scioglie con facilità maggiore, ma decomponendola.

L'acido nitrico concentrato l'intacca in modo immediato, sprigionando vapori nitrosi e convertendola in acido ossalico ed in acido ipomico. Sciolta nell'alcole e sottoposta ad una corrente di gas acido cloridrico, si sdoppia in glucoso ed acido convolvulinico fissando gli elementi dell'acqua, conforme all'equazione

$$\underbrace{2C^{34}H^{50}O^{16}}_{\text{convolvulina}} + 11H^{2}O = \underbrace{C^{26}H^{50}O^{7}}_{\text{ac. convolvulinico}} + \underbrace{6C^{6}H^{12}O^{6}}_{\text{glucoso.}}$$

Non è intaccata dall'acido solforico diluito; ma reagisce prontamente sciogliendosi coll'acido solforico concentrato, che colora di un rosso carmino, il quale volge al bruno a termine di un certo tempo. Lasciata la soluzione a sè, depone una materia di un bruno nerastro, ed in questa reazione fornisce del glucoso e dell'acido convolvulico.

Da quanto si espose è manifesto che la convolvulina è un glucoside.

È il principio attivo della gialappa e possiede un'azione purgativa gagliarda, quand'anche si amministri nella dose di 20 a 25 centigrammi.

CONVOLVULINOLICO ACIDO (*chim. gen.*). — Fu detto anche *convolvulinolo* e *rodeoretinolo*. Piglia nascimento dall'azione dell'emulsina o degli acidi diluiti sull'acido convolvulico, non che dall'azione dell'acido cloridrico gasoso sulla convolvulina in soluzione alcolica.

Si prepara collo sciogliere 30 grammi di acido convolvulico in 300 gr. di acqua, scaldando ad ebollizione, ed aggiungendovi 20 gr. di acido solforico diluito in 200 gr. di acqua; si continua la bollitura per qualche tempo. L'acido convolvulinico che si forma, si separa in parte coll'aspetto di una materia oleosa, ed in parte rimane disciolto nell'acqua, d'onde cristallizza per raffreddamento in aghetti microscopici e scoloriti.

È inodoro, ma possiede sapore acre ed amarognolo. Si scioglie scarsamente nell'acqua pura, con più facilità nell'acidulata, agevolmente nell'alcole e meno agevolmente nell'etere. Dalla soluzione eterea e dall'alcolica non si depone cristallizzato. È untuoso al tatto; si ammollisce fra i diti, e si fonde tra 38°,5 a 39° in un olio giallo, il quale non torna a solidificarsi che a 36°. Quando è fuso o si mescoli con acqua, le trasfonde un odore somigliante a quello della caruba.

Scaldandolo all'aria su laminetta di platino, pare che svapori per la massima parte senza che si scomponga, e spande vapori irritanti, che provocano la tosse e somigliano a quelli dell'acido sebacico.

Trattandolo coll'acido solforico concentrato fornisce un coloramento giallo che poscia volge al rosso di amaranto. Coll'acido nitrico concentrato ingenera acido ossalico ed acido ipomeico, ossidandosi.

Mayer avrebbe riconosciuto che l'acido convolvulinico libero corrisponde colla formola $C^{26}H^{50}O^{7}$, mentre separandosi dai sali sarebbe $C^{13}H^{24}O^{3}$; onde libero dovrebbesi rappresentare con $(C^{13}H^{24}O^{3})^{2},H^{2}O$; desumendo la formola dai prodotti dell'analisi C=65,47 per 100, ed H = 10,71. Il calcolo importerebbe C = 65,8 e H = 10,5.

Allorquando si scalda la convolvulina o l'acido convolvulico coll'idrato di soda ed un poco d'acqua, seguitando finchè si sprigiona dell'idrogeno, s'ingenera un corpo somigliantissimo all'acido convolvulinolico, da cui non differisce che pel punto alquanto più elevato di fusione, da 40 a 45°, e per una reazione acida più palese. Per ottenerlo si precipita coll'acido solforico dalla soluzione, e si purifica sciogliendolo nell'alcole e decolorandolo col carbone animale.

Mayer, per distinguerli, chiamò *convolvulinolo* il prodotto della reazione degli acidi sull'acido convolvulico, e *acido convolvulinolico* l'acido ricavato dai sali o preparato col mezzo dell'idrato di soda; ma sembra probabile che non si tratti che di un solo composto.

Digitized by Google

Convolvulinolati. — La loro formola generale, stando al Mayer, sarebbe $C^{26}H^{46}Me^{2}O^{7}$. I convolvulinolati alcalini si preparano saturando con un alcali la soluzione alcolica dell'acido: sono solubilissimi nell'acqua e nell'alcole. Quelli delle basi alcalino-terrose si preparano come i precedenti e sono poco solubili. In ultimo quelli dei metalli pesanti sono insolubili e si preparano per doppia decomposizione.

Il sale di piombo avrebbe la formola $C^{26}H^{46}PbO^{7}$.

La convolvulina ed i suoi derivati, da quanto vedemmo, meriterebbero di essere ristudiati con diligenza.

COOKEITE (*chim. min.*). — È un silicato affine alle cloriti. Si presenta in lamelle, od in prismi a sei lati, talvolta contorti e flessuosi. Ha color bianco gialliccio o verdastro. Le laminette ne sono trasparenti; è flessibile; durezza = 2,5; peso specifico = 2,70. Al cannello si sfoglia al pari della vermicolite, colorando intensamente la fiamma in rosso carmino. In tubo chiuso svolge acqua, che può avere reazione acida in causa del fluoruro di silicio che va decomponendosi. È fusibile sui margini; con sale di fosforo lascia uno scheletro siliceo, ed è parzialmente decomposto dall'acido solforico. Accompagna la lepidolite (dalla quale deriva verosimilmente per alterazione), e la tormalina di Hebron e Paris, nel Maine, S. U.

Analisi di Collier.

SiO^{2}	34,93
$Al^{2}O^{3}$	44,91
LiO	2,82
$K^{2}O$	2,57
$H^{2}O$	13,41
SiF^{2}	0,47
Perdita di acqua a 100°	0,38
	99,49

COPAIBE (BALSAMO DEL) (*chim. gen.*). — Sostanza oleoresinosa la quale geme dalle incisioni che si fanno in parecchi alberi crescenti spontaneamente nel Brasile, nel Messico e nelle Antille, e che appartengono al genere *copaifera*, tribù delle cesalpinee, famiglia delle leguminose. Se ne conoscono parecchie varietà: *copaifera officinalis*, *guyanensis*, *Langsdorfii*, *coriacea cordifolia*, *Sellowii*, *Martii*; le quali sono tutte produttrici della detta sostanza; ma tra esse, quella che ne fornisce in copia maggiore ed anche è più diffusa è la *copaifera officinalis*.

Il copaibe è comunemente detto balsamo, sebbene appartenga alle trementine per la sua composizione, dacchè, mentre manca dei caratteri che sono proprii dei balsami, possiede poi quelli che spettano alle trementine (*vedi* BALSAMI).

Quale cola giù dalle piante produttrici ha consistenza più o meno molle, a norma della proporzione maggiore o minore dell'olio essenziale che contiene relativamente alla resina; ha colore gialliccio vario, odore più o meno forte e sgradevole, sapore acre ed amaro. Quando l'albero d'onde si estrae è nel massimo del suo sviluppo, vi si fanno due o tre incisioni per anno e da ciascuna incisione si può raccogliere 6 chilogrammi circa dell'oleoresina.

In commercio se ne conoscono tre varietà: il copaibe del Brasile, quello delle Antille e quello di Colombia. Il primo è quasi liquido come un olio, trasparente, di un giallo poco cupo, di sapore acre ed amaro, di odore forte e spiacevole, solubile interamente nell'alcole concentrato; il secondo è più denso e più trasparente, anzi di trasparenza perfetta, con odore che somiglia a quello del legno di aloe, di sapore amaro ma non molto durevole; il terzo non differisce dai precedenti per le qualità generiche, tranne che, lasciato a posare nei barili, depone col tempo una gran copia di una resina cristallizzabile e d'indole acida. Guibourt opina che il copaibe delle Antille meriti preferenza sugli altri due; ma è meno diffuso in commercio.

I caratteri che abbiamo descritti per le tre varietà del copaibe furono desunti dal Guibourt (*Histoire naturelle des drogues simples*, vol. III, p. 432); ma non concordano appieno con ciò che si riscontra in altri autori accreditati, nei quali si hanno descritti con qualche diversità. Secondo essi, il copaibe del Brasile sarebbe di un giallo chiaro, della fluidità di sciloppo, del peso specifico di 0,920 a 0,985; stando all'aria diverrebbe di colore più cupo, acquisterebbe la consistenza della trementina, e in ultimo si farebbe solido, inodoro, più pesante dell'acqua. Scaldato in contatto dell'aria si accenderebbe ed abbrucierebbe con fiamma splendida e fumosa. Il copaibe delle Antille apparirebbe più vischioso del brasiliano, di colore più scuro, di trasparenza imperfetta, e con odore simile a quello della trementina. Quello di Colombia in fine sarebbe torbido e con particelle di resina indisciolta che vi starebbero sospese nella massa.

Le indagini dei chimici sul copaibe furono volte in modo speciale ad istudiare la natura e composizione del copaibe del Brasile, di cui si conoscono due varietà.

1° *Copaibe contenente una resina acida.* — Possiede i caratteri seguenti: è insolubile nell'acqua, a cui tuttavolta trasfonde il sapore e l'odore. Si discioglie in qualsivoglia proporzione nell'alcole assoluto, nell'etere, e negli olii fissi ed essenziali; la soluzione alcolica s'intorbida per separazione di fiocchi resinosi. Nell'alcole di 90° centesimali si di-

Digitized by Google

scioglie pure in copia; più scarsamente nell'alcole di 80°, che ne piglia da $^1/_{10}$ ad $^1/_{72}$ del proprio peso. Quando è mescolato col proprio peso di un olio fisso si scioglie in 2 p. di alcole di 90°, nè l'olio fisso si separa se non aggiungendo nuovo alcole, in quantità notevole. Assorbe il gas cloro, s'intorbida e nel tempo stesso diventa acido per formazione di acido cloridrico. Trattato coll'acido solforico diventa vischioso e si colorisce di rosso, svolgendosi acido solforoso ed un odore ambraceo. Reagisce violentemente coll'acido nitrico concentrato; più tranquillamente collo stesso acido diluito, ingenerando una resina gialla, solubile parzialmente nell'acido, ed una materia gialla ed amara insolubile nell'acqua e nell'alcole. Distillandolo con 2 a 3 per 100 di acido solforico concentrato o con ipoclorito di calce dà nascimento ad un olio volatile di un bellissimo azzurro, il quale eziandio si produce quando si distilla col bicromato di potassa.

Mescendone tre parti con una parte di liscivia di potassa, contenente $^1/_8$ d'idrato di potassio, forma un liquido trasparente, che non perde la trasparenza per aggiunta di alcole e di poc'acqua, ma si fa lattiginoso se l'acqua è versata in proporzione maggiore. Qualora si usi la potassa abbondantemente, si forma un sapone trasparente che sale a galleggiare sul liquido, e che produce una soluzione torbida quando si stempera nell'acqua, od anche nell'alcole assoluto, ed una soluzione limpida coll'etere e coll'alcole idrato. Sciolto il copaibe nell'alcole e trattato con liscivia di potassa o di soda, fornisce un olio volatile che si raccoglie al di sopra del liquido alcalino, mentre il sapone ingeneratosi tra la resina e l'alcali rimane compiutamente disciolto. Con 5 parti di copaibe e 2 p. di ammoniaca liquida del p. sp. 0,921 si ha una soluzione chiara, d'onde l'aggiunta di nuov'ammoniaca disgiunge un sapone. Se la mescolanza dei due ingredienti si fa nelle proporzioni di 9 p. del primo e 2 p. della seconda, e si agita, tenendo a temperatura di 10°, si depone a poco a poco una materia cristallina, la quale consta di una resina acida propria del copaibe.

Il copaibe si combina anche facilmente colla magnesia; scioglie $^1/_{50}$ della magnesia calcinata; stemperato con $^1/_{16}$ di essa, a termine di otto giorni si assoda in pasta dura; con $^1/_8$ in otto ore. Con $^1/_4$ in peso di carbonato della stessa, ed operando a 15° c. circa, forma una soluzione chiara e vischiosa. Roussin osservò che il copaibe e la magnesia anidri non reagiscono, ed occorre almeno $^1/_{10}$ di acqua acciò la combinazione si effettui. Si comporta colla calce come fu detto per la magnesia.

Quando si distilla con acqua svolge un olio essenziale che possiede in alto grado l'odore del copaibe, e dà origine coll'acido cloridrico ad un composto cristallino, mentre rimane nella storta una resina fragile, la quale ripresa col nafta naturale si divide in una materia cristallizzabile che vi si discioglie (resina *alfa* di Berzelius) ed in una sostanza untuosa, insolubile, che è la resina *beta* del chimico mentovato. La resina cristallizzabile fu detta *acido copaivico* ed *acido copauvico* (*vedi* COPAUVICO ACIDO); la non cristallizzabile sembra derivare dall'alterazione dell'altra.

Insieme coll'olio volatile e le due resine il copaibe contiene talvolta tenui quantità d'acqua, e, stando al Durand, un poco di materia estrattiva, acido acetico, fors'anche acido succinico, una materia grassa, la quale rimane separata allorchè si fa sciogliere il copaibe nell'alcole di 0,842, e finalmente del cloruro di calcio. L'analisi del copaibe a resina acida fornì i dati seguenti:

	Stoltze	Guibourt	Gerber	
			Copaibe recente	Copaibe vecchio
Olio volatile	38,00	45,0	41,00	31,97
Resina alfa (acida). . . .	52,75	53,9	51,38	52,68
Resina beta	1,66	1,1	2,18	11,15
Acqua e perdita	7,59	»	5,44	4,10
	100,00	100,0	100,00	100,00

2° *Copaibe del Brasile contenente soltanto resina neutra.* — Fu anche chiamato *parabalsamo di copaibe*. Questa varietà, conosciuta da breve tempo, differisce dalla precedente per maggiore fluidezza; e le si assomiglia per l'odore e il sapore. Stando al Posselt, sarebbe molto diverso nel modo di reagire coi solventi e colle basi. Trattandolo coll'alcole ed in qualsivoglia proporzione, forma un linimento torbido, mentre si depone in gran parte nello stato primitivo; non indurisce colla magnesia. Fatto distillare con acqua fornisce un olio essenziale, il quale dissomiglia dall'olio volatile dell'altra varietà di copaibe perchè vischioso, perchè scarsamente solubile nell'alcole assoluto, e più specialmente perchè non ingenera un composto cristallino coll'acido cloridrico. Il residuo resinoso che si ritrae dalla distillazione è fragile a freddo; coll'alcole a temperatura ordinaria si divide in una parte solubile ed in altra

Digitized by Google

parte che non si discioglie; la parte solubile, svaporando l'alcole, si depone in gocciole che a grado a grado si rassodano in massa amorfa; la insolubile può essere poi sciolta dall'alcole bollente e dall'etere, si fonde con difficoltà, e rimane incristallizzata. Nessuna delle due resine possiede reazione acida quando è disciolta o forma combinazioni colle basi. Posselt trovò che per 100 p. questo copaibe fornì 82 p. di olio essenziale e 18 p. di resina, il più della quale si sciolse nell'alcole freddo.

Le due varietà di copaibe brasiliano ora descritte, una delle quali fa corpo colla magnesia, e però dicesi *copaibe solidificabile*, e l'altra non fa corpo, possono considerarsi come tipi per i diversi copaibi, in quanto che la loro principale differenza consisterebbe nelle proporzioni diverse dell'olio essenziale contenuto: il copaibe solidificabile ne sarebbe meno ricco del non solidificabile. Oberdöffer trovò in tre sorta del copaibe non solidificabile:

	I.	II.	III.
Olio volatile	60	58	54
Resina.	40	42	46

Le proporzioni dell'olio volatile furono determinate o dal peso del residuo, per sottrazione, o tenendo il copaibe a 120° finchè la parte fissa non mostrasse più diminuzione di peso.

Procter osservò che la quantità della parte volatile soggiace a mutazioni coll'età dell'albero da cui geme il copaibe; da' più giovani l'olio-resina risulta più dovizioso di olio volatile. Le resine acide paiono ingenerate nella stessa pianta, mentre la resina neutra, o beta, deriva dall'ossidazione dell'essenza, onde più un copaibe è conservato a lungo ed invecchiato (specialmente se tenuto in recipienti mal chiusi), più abbonda di parti solide.

Il copaibe si usa per la vernice di lacca, per la carta da lucidare, e particolarmente in terapeutica come specifico nel catarro dell'uretra. Non si sa quale de' suoi componenti possegga l'azione fisiologica che manifesta, dacchè tanto l'olio volatile quanto la resina furono adoperati con vantaggio nella pratica medica.

COPAIBE (ESSENZA DI) (*chim. gen.*). — È l'olio volatile che si ritrae dal copaibe per distillazione con acqua. Quando si raccolse dalla distillazione fa d'uopo disidratarlo col cloruro di calcio e rettificarlo. Soubeiran e Capitaine osservarono che ad estricarlo per intero dalla resina da cui è accompagnato occorrono da sette ad otto distillazioni, replicate con acqua.

Ader trovò che si può separare l'essenza dalla resina con isciogliere il copaibe nell'alcole di 0,836 (100 parti di copaibe e 100 di alcole), agitando più volte, aggiungendo 37 parti e $^1/_2$ di liscivia di soda caustica del peso specifico di 1,33 e diluendo la mischianza con 150 p. di acqua. L'olio essenziale a poco a poco sale a galleggiare alla superficie. L'essenza pura è trasparente, o scolorita, e di un lieve giallo verdiccio, mobile, di odore aromatico simile a quello del copaibe, di sapore amaro permanente ed acuto. Quella che fu preparata col metodo di Ader possiede odore più sgradevole. Il suo peso specifico varia da 0,881 a 0,91, e cresce fino a 0,96 stando all'aria. Ha il punto di bollitura tra 245 e 260°; un potere rotatorio di 34,18°; un potere di espansione di 0,083132 tra 0 e 100°, e di 0,104034 fra 100 e 200°. È neutra; a — 26° c. si solidifica cristallizzando in parte. È solubile per 2 p. e $^1/_2$ nell'alcole assoluto; per 26 a 30 p. nell'alcole di 0,85; nel quale, stando allo Stoltze, si scioglierebbe in qualsivoglia proporzione. Si scioglie in metà del suo peso di etere non assoluto; senza limiti nell'etere anidro e nel solfuro di carbonio. Aiutata dal calore, scioglie il solfo ed il fosforo. Si scioglie nell'acido acetico cristallizzabile, nell'acido cianidrico e nelle soluzioni alcoliche di acido succinico e di acido benzoico. Assorbe l'ammoniaca, colla quale forma un liquido vischioso e di un bianco di latte.

Quando si fa bollire per lungo tempo diventa bruna e vischiosa. Trattata col cloro, in concorso della luce solare, si scalda, si colora di un azzurro gialliccio, poi di verde, e depone una materia bianca e cristallina.

Scioglie l'iodio, senza reazione violenta, qualora le sia aggiunto a poco a poco, e produce un liquido giallo-rossiccio o bruno; ma se l'iodio le si aggiunge più rapidamente, si scalda, spumeggia, e ne rimane una massa bruna. Scoppia quando si mesce coll'acido nitrico fumante, e ne nasce una resina bruna; se l'acido è del peso specifico di 1,32, in allora si resinifica tranquillamente, svolgendo calore.

Bonastre avrebbe notato che nel principio della reazione si svolge un colore violaceo, e Gerber, che quando l'acido nitrico è debole e si adopera l'essenza in tenue dose, se ne ha una resina gialla e precipitabile dall'acqua. L'acido solforico, quando vi è versato in poche gocciole, produce sviluppo di calore ed imbrunimento; in più larga copia forma una soluzione rosso-bruna di acido solfoterebico (Gerhardt).

Col gas acido cloridrico l'essenza di copaibe forma due cloridrati, uno solido e l'altro liquido; colla potassa e soda acquosa ingenera calore e si colora di bruno, e cede all'alcali un po' di resina formatasi dalla reazione. Distillandola con 8 p. d'ipoclorito di calce, sprigiona anidride carbonica e dà nascimento a cloroformio; coll'ipobromito di potassa dà nascimento a bromoformio.

Cloridrato di copaene, o *canfora di copaibe*, o *cloridrato di essenza di copaibe*. — L'essenza di copaibe ha per formola $C^{10}H^{16}$; facendovi gorgogliare del gas cloridrico, purchè ambedue disidra-

Digitized by Google

tati, si depone una massa cristallina, la quale si separa durante il raffreddamento. Si raccoglie, decantando l'olio bruno soprastante, si spreme fra carta bibula, si scioglie nell'etere, e alla soluzione eterea si mesce dell'alcole di 85° centesimali; si lava la materia cristallina con alcole.

È in prismi rettangolari retti, trasparenti e brevi, somiglianti ai cristalli di clorato di potassa (Blanchet), fusibili a 77°, inodori (Blanchet, Soubeiran e Capitaine), o di un lieve odore canforaceo e di sapore aromatico ed amaro (Gerber). Scaldato tra 140 e 150° svolge in grande copia gas acido cloridrico; posto sul fuoco si accende e arde di fiamma luminosa. Trattato coll'acido nitrico sprigiona gas azoto; si scioglie scaldando nell'acido solforico concentrato e si depone in forma cristallina per raffreddamento; coll'acido solfidrico, a caldo, forma un prodotto oleoso di odore agliaceo; in soluzione alcolica precipita col nitrato d'argento e col nitrato mercuroso.

Non è solubile nell'acqua e neppure nell'alcole freddo, ma può disciogliersi nell'alcole caldo; facilmente si scioglie nell'etere. La soluzione alcolica posta a svaporare lascia una materia oleosa densa, di un odore simile a quello del copaibe, e che è un bicloridrato di copaene.

Cloridrato di copaiene liquido. — È la parte liquida della reazione tra il gas cloridrico e l'essenza di copaibe, da cui si depone il cloridrato solido, di cui pure tiene in soluzione una certa quantità, non facilmente separabile. È un olio vischioso, bruno, di un odore simile a quello del castoro, privo di azione sulla luce polarizzata. Distillandolo svolge del gas cloridrico e fornisce un olio scolorito, che è una soluzione di cloridrato solido. Può ardere, e bruciando svolge un debole odore di acido cloridrico. È solubile nell'alcole e nell'etere. Sbattuto con acqua, le cede una certa quantità di acido cloridrico libero.

Essenza di paracopaibe. — Si ritrae dalla seconda varietà del copaibe del Brasile distillandolo con acqua, disidratando l'essenza col cloruro di calcio e rettificandola. È trasparente, scolorita, di consistenza vischiosa, del peso spec. di 0,91, secondo il Posselt, o di 0,898, secondo Soubeiran e Capitaine. Bolle a 250° c.; possiede un potere rotatorio di 28,553'; ha odore somigliante a quello del copaibe, d'onde si ricava, e sapore acre bruciante. Si scioglie in qualsivoglia proporzione nell'etere, meno facilmente nell'alcole assoluto, meno ancora nell'alcole acquoso. Facendola bollire, impallidisce dapprima, indi imbruna, e si fa densa e tenace. Il cloro la converte, svolgendo gas cloridrico, in una materia gialla ed appiccaticcia; l'iodio vi si discioglie senza produrre scoppio; l'acido nitrico fumante vi reagisce con violenza e scoppio, quand'anche a freddo; ma quello di 1,32 la resinifica coll'aiuto del calore; il diluito, scaldando, la scioglie a termine di alcuni giorni, svolgendo vapori nitrosi, anidride carbonica ed altri acidi volatili. Concentrando la soluzione nitrica ed aggiungendo acqua, ne precipita una resina giallorossa ed acida, lievemente solubile nell'acqua calda, facilmente nell'alcole e nell'etere, mentre rimane disciolto un acido speciale, che, svaporando il liquido, cristallizza in lamine brevi, sottili e trasparenti, solubili con agevolezza nell'alcole, etere, petrolio ed acqua, inodore, di sapore amaro e di reazione lievemente acida.

Quest'essenza assorbe con avidità il gas acido cloridrico, e forma un liquido fumante, di colore rossobruno, e che non depone cristalli per raffreddamento.

COPAIBE (RESINE DEL) (*chim. gen.*). — Parlando del copaibe, dicemmo come fornisca delle resine, le quali rimangono come prodotto fisso quando si pone a distillare per ritrarne l'olio essenziale.

Dal copaibe brasiliano della prima varietà si conseguono (come notammo altrove) due resine, una delle quali cristallizzabile, d'indole acida, detta *resina alfa* da Berzelius, e poscia *acido copauvico*, *acido copaivico*, e l'altra non cristallizzabile, in proporzione minore della prima, detta *resina beta*, e che si ottiene indisciolta, allorchè si tratta col nafta naturale il misto resinoso in cui è contenuta colla precedente: è in forma di massa untuosa, facilmente solubile nell'alcole e nell'etere.

Una resina acida fu pure trovata da Martin e Vigne in una posatura cristallina del copaibe; era solubile nell'alcole caldo, da cui si separava per la massima parte allorquando la soluzione cominciava a raffreddare. Siccome non fu esaminata con sufficiente diligenza, perciò s'ignora se differisca dalle precedenti, in ispecie dalla resina *alfa*, ovvero sia una sol cosa con questa.

Posselt trovò in un copaibe liquidissimo e di qualità speciali due resine indifferenti ed amorfe, che rimasero dalla distillazione. La prima conteneva 60,3 per 100 di carbonio, 8,3 d'idrogeno, 31,4 di ossigeno: era solubile nell'alcole debole e bollente. La seconda era meno ossigenata d'assai, poichè risultava da 82,0 di carbonio, 10,5 d'idrogeno, 7,5 di ossigeno: si dimostrò lievemente solubile nell'alcole assoluto e bollente, da cui si separò per la massima parte nel raffreddare, e non si sciolse nell'alcole acquoso. Ambedue non furono combinabili cogli alcali.

COPAIBE (*farm.*). — Il copaibe è usato largamente nella terapeutica per combattere la gonorrea; e la sua azione, stando ad alcuni medici, consisterebbe nel trasportare lo stato infiammatorio dal canale dell'uretra al tubo intestinale, su cui esercita un'azione purgativa manifesta; altri credono che operi modificando le urine, alle quali comunica un odore particolare. Si usa pure nel catarro della ve-

by Google

scica, nella leucorrea, e come febbrifugo e tenifugo. In alta dose produce talvolta delle eruzioni cutanee.

Se ne compongono pillole, oppiati, pozioni e clisteri, e cassule gelatinose e perle, e ne fu amministrata anche l'acqua distillata, ossia l'idrolato, in cui si trova l'essenza del copaibe, più o meno sciolta nel liquido.

Il *copaibe solidificato* è una mescolanza del copaibe colla magnesia o, meglio, una combinazione della resina acida (*acido copauvico*) colla magnesia suddetta.

Si prepara mescolando 16 p. del copaibe con 1 p. di magnesia calcinata, e procurando che i due ingredienti siano misti fra di loro colla massima accuratezza. Si lascia a sè per otto o dieci giorni, agitandolo tuttavolta di tempo in tempo, e la solidificazione si compie interamente. Si divide la massa in pillole. Roussin, avendo cercato come avvenga il fenomeno, conobbe che si effettua tra il copaibe e la magnesia idrata; onde occorre uno spazio di più giorni acciò l'umidità atmosferica, essendo assorbita, contribuisca a produrlo. Per un effetto più sollecito consigliò di prendere il copaibe, dibatterlo entro boccia, più volte, con $^1/_{10}$ di acqua, finchè vi sia bene incorporata; mettere in quiete acciò si separi l'acqua eccedente, decantare l'oleoresina e indi unirla con $^1/_{10}$ di magnesia calcinata. La solidificazione si consegue in 24 ore od in due o tre giorni.

Rabot propose la formola seguente:

Copaibe puro	p.	16
Magnesia calcinata.	»	1

Si versa la magnesia in una cassula e s'idrata con qualche gocciola di acqua ($^1/_{10}$ circa della magnesia); si aggiunge il copaibe, si mesce, si colloca la cassula sull'acqua bollente per pochi minuti, e il copaibe si fa denso; volendolo associare con altre polveri attive od inattive, si versa caldo in mortaio e si fa la mescolanza fino ad ottenere la massa pillolare. Con $^1/_{10}$ di magnesia si solidifica in modo somigliante anche la trementina, senza che perda delle sue qualità.

Altri, in cambio della magnesia, proposero la calce per la solidificazione del copaibe. Per tale intento si aggiunge calce viva, estinta di fresco, al copaibe, e si mesce a caldo: la solidificazione si compie immediatamente. Tuttavolta i farmacologi preferiscono la magnesia, perchè la calce potrebbe essere non indicata per coloro a cui si amministra il copaibe. Si può anche far uso della soda, che induce, come le altre due basi, la solidificazione.

Bertrand propose il copaibe modificato dall'acido solforico, dacchè per l'azione dell'acido perde l'odore spiacevole e la liquidità; ma fu trovato che, perdendo l'odore, gli vien meno eziandio la efficacia terapeutica, almeno in massima parte.

La canfora fu trovata utile per estinguerne o diminuirne l'odore.

Il *copaibe gelatiniforme* di Van de Welle darebbe un'ottima composizione, priva di odore e colle qualità terapeutiche proprie del medicamento. Per prepararlo si prende:

Balsamo di copaibe.	125gr.,00
Zucchero bianco	62, 00
Miele.	62, 00
Acqua stillata	12, 00
Essenza di menta piperita . . .	1, 25
Carmino per colorare	q. b.

Si scaldano a blando calore il copaibe, il miele, lo zucchero e l'acqua in cassula, ed agitando di continuo; a termine di dieci minuti si toglie dal fuoco. Si colora col carmino e si aromatizza coll'essenza. Ha consistenza gelatinosa; quasi non sente l'odore del copaibe e si può amministrare alle persone che non sopportano gli elettuarii di copaibe e di cubebe.

La *resina di copaibe* è il residuo resinoso del copaibe e distillato con acqua, o fatto bollire all'aria libera, pure con acqua. Non contiene che traccie di olio volatile ed è quasi inusata.

L'*essenza di copaibe*, di rara amministrazione, o si ottiene per distillazione entro alambicco, o meglio col processo di Ader, il quale consiste nel trattare 100 parti di copaibe con 100 di alcole di 90° cent., mescendo più volte per agitazione, ed aggiungendovi 37,5 p. di liscivia de'saponai. Agitando di nuovo, versandovi 250 p. di acqua, sciabattando più volte col volgere all'insù ed all'ingiù il recipiente, poscia lasciando in quiete, l'essenza si separa, si raccoglie con pipetta e si feltra. Così preparata possiede le stesse virtù terapeutiche di quella ottenuta per distillazione, tranne che contiene piccola cosa di copauvato di soda, e perciò lascia una tenue macchia sulla carta.

COPAIBE (FALSIFICAZIONI DEL) (*chim. anal.*). — Le falsificazioni del copaibe consistono principalmente nel mescolarvi di quelle resine che si estraggono per decozione dai rami e dalla corteccia della pianta d'onde scola, ovvero incorporarvi o trementina, o colofonia, o qualche olio grasso.

Il copaibe a cui furono aggiunte le resine della *copaifera* è torbido, più denso, e di odore e sapore diversi da quelli del copaibe puro.

Quello che contiene trementina (specialmente quella di Bordeaux, che si rassoda colla magnesia, unita col copaibe) è similmente più denso del puro, ha una certa vischiosità, onde resta aderente alle pareti dei vasi entro cui si dibatte. Se la trementina è in copia, basta l'odore a svelarla; se in tenue quantità, occorrono altri mezzi. Per iscoprirla se ne versa una gocciola o due sopra un pezzo di carta e si secca a blando calore; dapprima svanisce l'odore speciale

Digitized by Google

del copaibe, e rimane ultimo quello della trementina, per cui si discerne. Stillandone qualche goccia sopra una paletta di ferro calda l'odore della trementina si riconosce anche meglio.

Se contiene trementina di Venezia si mescono da 5 a 6 goccie d'acqua con altrettanto di copaibe in cassulina, e si aggiunge tanto di litargirio lavato da farne una massa semifluida. Si scalda molto blandamente, cioè da 20 a 30° c., e qualora contenga da 10 a 5 per 100 di trementina, il calore fa svolgerne l'odore tutto particolare che si rende manifesto (Hager).

Quando contiene colofonia si scioglie nell'alcole assoluto, da cui si deporranno cristalli bianchi di acido silvico (una delle resine anidre della colofonia). Trattando la soluzione alcolica col solfato di rame, darà un precipitato verde; lo darà bruno colla potassa e coll'ammoniaca.

Venendo agli olii grassi, adoperati per falsificarlo, quello che si usa più di frequente a tal uopo è l'olio di ricino.

Planche insegnò, per rendere manifesta la mescolanza del detto olio, di fare due esperienze di confronto col copaibe puro e col copaibe sospetto. Si prende una gocciola di copaibe puro e gli si aggiungono tre goccie di acido solforico; nel punto di contatto si svolge un debole ingiallimento, che passa al giallo di zafferano, indi al rosso sanguigno: mescendo allora con uno specillo di vetro, la materia diventa tenace e di un bel giallo di giacinto, che conserva per qualche tempo. Replicando col copaibe contenente olio di ricino, il giallo che si svolge da principio, in cambio di rendersi più carico, indebolisce quando si mesce collo specillo, e finisce per assumere un aspetto emulsivo di un bel miele bianco, con meno tenacità che sia col copaibe puro.

Ancelin consigliò di prendere 3 grammi di copaibe, mescolarlo con 1 grammo di acido solforico, e poscia dibattere con 15 a 20 grammi di alcole del grado di 36° Cartier. Se il copaibe era puro, nulla si discioglie; se succede soluzione, conteneva olio di ricino. La prova riesce entro certi limiti: un copaibe con $^1/_9$ d'olio di ricino non darebbe effetto sensibile. Si possono anche mescere insieme 2 p. di ammoniaca della densità di 22° Baumé e 5 p. di copaibe, e dibattere in bottiglia turata: si hanno dapprima delle strie bianche, ma, poco stante, la soluzione si fa compiuta e di trasparenza perfetta. Quando vi sia olio di ricino il liquido rimane lattiginoso. È precauzione indispensabile di operare fra 10 e 15° del termometro centigrado; al di sopra e al di sotto gli effetti rimarrebbero incerti.

Si può anche procedere nel modo seguente: si mesceranno 2 p. di copaibe con 1 p. di liscivia di potassa (contenente $^1/_4$ di potassa all'alcole) e si formerà un composto avente la consistenza di una pomata; scorse alcune ore, il copaibe solidificato verrà a galleggiare. Se contenga olio di ricino (anche $^1/_4$ od $^1/_8$ soltanto) la massa non si separerà dall'acqua e diverrà gelatinosa e trasparente.

Con 1 p. d'idrocarbonato di magnesia e 4 p. di copaibe, misti ben bene insieme, si ha dopo qualche ora un liquido avente l'aspetto e la trasparenza di una mucilagine di gomma arabica; se vi sia dell'olio di ricino, rimane lattiginosa, e il carbonato di potassa non s'incorpora come nel primo (Blondeau).

Il copaibe puro, fatto cadere a goccie in bicchiere di acqua, conserva nello scendere sotto l'acqua la forma sferica, e rimane sospeso nel corpo dell'acqua; se contiene olio di ricino, le goccie rimangono galleggianti, e si dilatano nell'istante medesimo in cui vengono in contatto di essa.

Se al copaibe fu associato un olio fisso qualunque, si fa bollire lungo tempo con acqua affine di dissipare tutta la parte volatile (l'essenza). Quando è puro rimane una resina secca e fragile nel raffreddare; contenendo un olio grasso, il residuo freddo è grasso e vischioso. L'alcole di 95° centesimali (tranne che per l'olio di ricino) può sciogliere qualsivoglia olio grasso, ma non iscioglie punto di copaibe.

Redwood preferisce di distillare con acqua il copaibe, ritrarne la resina, indi esaminarla, per accertarsi se possegga tutti i caratteri che le sono particolari.

Il copaibe cui fu mescolato uno degli olii di papavero o di navoni è giallo, di poca consistenza, untuoso al tatto, e non aderisce ai diti come fa il puro. Stillandone da una a due goccie su foglio di carta, la imbeve penetrandola; scaldandola a distanza sulla bragia accesa, dopo svaporata la parte volatile, vi si vede una macchia resinosa, circonfusa da un'aureola oleosa. Col copaibe puro la macchia apparisce soltanto resinosa, uniforme, translucida e fragile.

Alcuni fabbricarono con ingredienti diversi del copaibe interamente falso, adoperandovi olio di papaveri e trementina. Per poca pratica che si abbia, si riconosce immediatamente la falsificazione. L'alcole concentrato, od un misto di 4 p. di alcole ed 1 p. di etere bastano a svelare la frode, dacchè non disciolgono l'olio grasso e la trementina.

Hager ebbe a riconoscere recentemente una nuova sofisticazione del copaibe, fatta coll'olio di sassafrasso. Per iscoprirla si mesce 1 parte del balsamo sospetto con 2 p. di acido solforico concentrato, e, raffreddata che sia la mescolanza, vi si aggiungono 20 p. di alcole. Si fa bollire e si lascia in quiete. Se il copaibe è puro, dopo l'aggiunta dell'alcole formasi un liquido di un giallo grigio, o di un giallo rossigno pallido, il quale durante l'ebollizione diventa giallo, chiaro e trasparente, con posatura resinosa al fondo. Se vi ha dell'olio di sassafrasso, il liquido, dopo l'aggiunta dell'alcole, appare di un

rosso bruno cupo, che si oscura di più nell'ebollizione e passa al violaceo.

COPALE (*chim. gen.*). — Molte e gravi confusioni s'introdussero nella nomenclatura di questa resina, perchè, secondo i varii paesi, si denomina ora *resina animè*, ora *copale* la stessa e medesima sostanza; per esempio, il *copale duro* ed il *copale tenero* sono ciò che dagl'Inglesi si chiama *animè duro* ed *animè tenero*.

Secondo gli autori inglesi, la *resina animè*, detta anche *gomma animè*, sarebbe quella materia resinosa la quale si adopera per fumigazioni, e di cui si conoscono tre varietà: la prima, che deriva dalle Indie occidentali; la seconda, dalle orientali; e la terza, la bruna di America. Ma, a vero dire, resina animè e copale sono tutt'uno: nella confusione che sussiste in proposito nei varii autori che ne trattano, comincieremo a riferire ciò che dicono gl'Inglesi rispetto alla resina animè, e passeremo alle varie sorta di copale.

L'*animè occidentale* porta eziandio il nome di *resina Courbaril*, ed è prodotta dall'*hymenæa Courbaril*, albero appartenente all'ordine delle cesalpinee, e che vegeta nelle Indie occidentali e nel mezzogiorno dell'America: si hanno pure altre varietà, ma sono d'ignota origine. Quella che proviene dalle Indie forma una vernice bianco-gialliccia, trasparente; qualche volta è in lagrime untuose, ed altre volte in larghe masse; è fragile, di sapore lievemente gradevole e di odore piacevolissimo, onde si usa nella profumeria. Si ammollisce in bocca; si fonde facilmente al fuoco, poi si accende ed arde di fiamma splendente. Ha il peso specifico di 1,028 (Bresson) o di 1,032, secondo Paoli. È insolubile nell'acqua, solubile interamente nell'alcole caldo, mentre nel freddo si scioglie in proporzione di 54 per 100 all'incirca. La parte che si scioglie in tal caso sarebbe identica, stando a Laurent, colla ragia di trementina. La parte insolubile cristallizza dall'alcole bollente in aghetti sottili e scoloriti, e di tale composizione chimica (C 83,6; H 11,5; O 4,9) da rispondere alla formola $C^{20}H^{32}O$. Filhol avrebbe trovato che la resina Courbaril è pressochè insolubile nell'alcole assoluto, si fonde a 100° c. e contiene 85,3 C; 11,5 H: 3,2 O.

L'*animè orientale*, che, da quanto asseverò il Guibourt, da non molto tempo venne in commercio, è solubile perfettamente nell'alcole freddo, ha la densità di 1,027 e sembra constare di due resine, differenti fra di loro nel punto di fusione.

L'*animè bruno di America* si ammollisce in bocca; ha il peso specifico di 1,0781, stando al Paoli, e si scioglie, come il precedente, per intero nell'alcole freddo.

Venendo ora ai copali, noi, lasciando a parte quanto ne fu scritto nei Trattati non troppo moderni, ci atterremo alle descrizioni ultime fattene da Worlée di Amburgo, da Cooke e da Kirk; non tacendo al lettore che vedrà, da quanto stiamo per esporre, che i tre mentovati scrittori non mettono differenza tra resina animè e copale, almeno per alcune varietà.

Copale di Zanguebar. — Porta anche i nomi di copale delle Indie orientali, di Bombay, di Salem, ed è la qualità più fina e più costosa. Viene in Europa dalle Indie orientali, ed in particolare da Bombay; d'onde, come osserva il Worlée, l'errore che si raccolga in quei paesi, mentre, per la verità, deriva esclusivamente dall'Africa, d'onde si esportò fino al presente da Zanguebar sulla costa orientale. Da trenta a quarant'anni l'esportazione si fa, in parte direttamente ed in modo principale ad Amburgo e nell'America settentrionale; di raro nell'Inghilterra, in Francia ed in altri Stati europei. Prima del detto tempo, ed in parte anche ora, per buona porzione è trasportata dagli Arabi per via di cabottaggio fino a Bombay, ove si netta, si pone in commercio coi nomi di copale di Bombay e delle Indie orientali. Quella che arriva direttamente in Europa ci viene coll'intermezzo di case amburghesi le quali hanno magazzini in Zanguebar.

È certo, nota il Worlée, che questa resina, a somiglianza del succino, trae l'origine da una famiglia di piante che scomparve dalla vegetazione attuale, poichè non sussisterebbero più alberi i quali la forniscano al presente. Gl'indigeni la escavano dal terreno, in cui forma in diversi luoghi strati continui, che hanno grossezza e valore molto differenti. È ignota la posizione esatta di tali strati; coloro che la raccolgono, la portano grezza alle costiere, cedendola ai magazzini europei, loro lasciando la cura di farla nettare. Nello stato grezzo è in pezzi irregolari, lisci e discoidi, di qualsivoglia grossezza, dal volume di una piccola lente a quello di una mano serrata, coperti da una crosta di sabbia rosso-bruna, che loro sta molto aderente, essendo impregnata e cementata colla resina, e che manifestamente le si attaccò allorquando, ancora molle, vi cadde sopra e vi s'indurò col tempo. Dalle apparenze della crosta si fa palese che ciascun pezzo si contrasse nell'indurire, e divenne finamente granulato nella superficie, come è della pelle raggricciata per freddo subitaneo, o, come suol dirsi, come è della pelle d'oca.

Col mezzo dei lavacri adatti, che le tolgono le materie terrose cementate colla resina, e ne scoprono il nocciolo puro, si svela detta granatura superficiale, che diventa un contrassegno caratteristico, un distintivo per la copale del Zanguebar. Ogni pezzo è punteggiato perfettamente, e seminato di mammelloncini che hanno la grossezza di una capocchia di spillo. I liquidi adoperati pel lavacro non intaccano quasi nulla la resina pura, di guisa che rimarrebbe la granulatura, se non fosse distrutta in

massima parte per cagione dell'abitudine invalsa nelle Indie orientali di scrostarla con un ferro tagliente. I pezzi già nettati hanno colori differentissimi, cioè da un giallo pallido, quasi incoloro, fino al rosso-bruno cupo, e sono naturalmente, a seconda del modo con cui si formarono originariamente, più o meno imbrattati e colorati da insetti, da frammenti di piante e da terriccio. È raro che in Europa si vegga del copale grezzo, e si conosce appena in qualche città marittima. Nell'America settentrionale si trasporta non lavato, ed ivi, a Salem, sussiste un ampio lavatoio per nettarlo in grandi quantità, e indi si vende colla denominazione di copale di Salem.

Il copale del Zanguebar è il più duro, il più stimato ed il più costoso di tutte le varietà della resina; quello che fornisce le più belle vernici, tanto che nell'Inghilterra si usa esclusivamente per le vernici delle carrozze. Allorchè si rompe, nella frattura ha superficie slucida, ma che mostra del vitreo; non può essere tagliato senza che si franga; ha durezza poco minore di quella del succino, può ricevere il pulimento ed esser pomiciato; si adopera talvolta a fabbricarne lavori di ornamento, e si lavora nel tornio. Tra i suoi particolari caratteri si deve annoverare la perfetta limpidità e trasparenza dei pezzi di colore chiaro e di cupo, onde quando se ne trova del torbido si ritiene come una rarità.

Kirk ammette tre sorta di copale del Zanguebar o Zanzibar, differenti per l'aspetto, la superficie ed altri particolari, ciascuna delle quali si divide in parecchie varietà. Quello della prima sorta è chiamato *sandarusi-m'ti* (copale di albero); l'altro, della seconda, è detto *chakazzi* o copale estratto dalla terra, ma che, da quanto fu raccolto da nuovi documenti, parrebbe somigliante al primo e dello stesso valore; l'ultimo, della terza sorta, è il vero copale sandarusi, estratto, come il secondo, dalla terra, ma più duro, meno solubile e di un costo doppio. Il sandarusi costituisce per la massima parte il copale del Zanguebar, ed è importato in Europa in quantità di circa 400,000 chilogr. all'anno, pel valore di 1,500,000 lire italiane.

Il Kirk assevera che lungo la costiera della baia di Dan-Salam, all'estremo meridionale dell'isola di Zanguebar, cresce un albero che fornisce del copale non fossile, al quale albero gl'indigeni danno il nome di *m'ti-sandarusi*, e di albero del copale, e che i botanici denotano col nome di *trachylobium mossambicense* Kl. Sopra il tronco ed i rami principali si vede trasudata una materia translucida, resinosa, divenuta fragile e dura; mentre che dai rami superiori cola una resina non del tutto liquida, per cui è facile conchiudere che in breve dopo la sua uscita si concreta, s'indurisce, tanto da staccarsi per poca scossa le sia data. Nel più dei pezzi raccoltine stanno insetti imprigionati; hanno superficie uniforme, quasi che fosse stata pulita, ma non quel raggricciamento della resina fossile. La copale che se ne raccoglie è trasportata in abbondanza nelle Indie, ma non suol giungere in Europa.

Kirk congettura che la copale comune delle Indie orientali o del Zanguebar sia derivata dal *trachylobium*, il quale vegeta lungo la costiera del Mozambico quasi fino alle vicinanze di Lamo, ossia dal 3° al 15° di latitudine meridionale; trovasi copiosa fra il capo Delgado e Monbos, circondando le baie e contornando le rive, ma scarseggia a poca distanza dal mare, e manca nell'interno della terra.

La copale del Zanguebar di seconda sorta, ossia il *chakazzi*, e si trova attaccato alle radici dell'albero, od almeno nei terreni dove cresce il *trachylobium*. Kirk verificò che si raccoglie con quella di terza sorta. Il chakazzi sarebbe manifestamente una resina recente (non proveniente dall'interno, come affermò taluno), la quale poco dopo la morte della pianta cadde a terra, ove rimase per un tempo, lungo a sufficienza da ricevere e conservare l'impronta delle sabbie, pietre ed altri corpi duri coi quali rimase in contatto.

Finalmente quella di terza sorta si raccoglie insieme col chakazzi; ne è tuttavolta sconosciuta la vera origine.

Stando al Kirk, la vera copale (secondo lui, la vera *resina animè*, poco adatta per vernici, e ciò in contraddizione di quanto dice il Worlée) deriva senza dubbio da foreste scomparse dal suolo, poichè non se ne raccoglie punto dagli alberi che danno la copale fresca, nè da quelli che crescono a qualche distanza dal mare. Si riscontra sulle spiaggie ignudate, per una superficie che sul continente si protrae da 30 a 60 chilometri. In alcuni siti abbonda, in altri è più scarsa. Quando i venti alizei del nord-est indussero pioggie copiose ad inzuppare il terreno, gl'indigeni la cercano, scavando, restringendosi a poco spazio, indi la vendono a mercanti stranieri.

Paragonando la copale fossile colla fresca, vi si osserva tale somiglianza di caratteri fisici da doverne congetturare una somiglianza d'origine; ma Kirk non iscoperse nella fossile verun contrassegno certo per dichiarare che fu prodotta dal *trachylobium* della specie attuale.

Copale di Sierra-Leone. — Worlée la descrive nel modo seguente: si approssima per le qualità a quella del Zanguebar, ma è meno dura, e quasi sempre scolorita. Si trova nella forma 1° di marroni o di grosse goccie, di volume raramente maggiore di quello delle noci, ed in tal forma appare pochissimo incrostata di materia calcare e di terriccio grigio (qualche volta nullamente); possiede una translucidezza perfetta, onde fu chiamata puranco *copale vetrosa;* 2° di pezzi piatti, conchiformi, più o meno incrostati, talvolta profondamente, di fram-

Digitized by Google

menti di piante, d'onde ricevono un colore nerognolo. La resina pura di Sierra-Leone, vetrosa, incolora e durissima, è in pregio poco diverso di quella del Zanguebar; mentre l'altra di qualità inferiore ha un costo minore, che è relativo alla proporzione delle impurezze contenute. Di questa si spediscono quantità considerevolissime in Europa.

Copale del Benguela. — Consta di pezzi irregolari di qualsivoglia grossezza e grandezza, per lo più di forma concoidale, somiglianti a quelli di una pasta soda, che si gettasse in pastoni sopra un piatto. Ha il colore giallo chiaro del vino di Madera; è rarissimamente incolora e di frattura vetrosa, senza che vi si vegga mai la forma globosa e discoide. In istato grezzo è coperta di una crosta calcare giallo-pallida, sottilissima, pellucida, intimamente attaccata alla resina, da cui si toglie col lavacro e con ferro tagliente. Si manda in commercio non purgata, e sono mercanti portoghesi che la trasportano alla spiaggia.

Copale d'Angola. — Resina coperta di una crosta rossa e densa, che somiglia a quella che sta attaccata alla copale del Zanguebar. È in pezzi di qualsivoglia grossezza, di forma piuttosto globosa che discoide, e bitorzolata come la copale del Zanguebar, da cui tuttavolta si può distinguere facilmente, perchè le sporgenze tondeggianti sono più rozze e spesso più grandi, disegnate meno delicatamente e meno accostate fra di loro. Nettata che sia, ha colore giallo d'oro, e dopo i lavacri apparisce colla superficie rugosa come la pelle raggrinzata. Essendo più molle di quella del Zanguebar e per gli altri particolari notati, non può essere confusa con questa se non dagli inesperti.

Le quattro sorta che abbiamo ora descritte, seguendo le indicazioni del Worlée, sono classificate in commercio tra le copali dure, e se ne trae partito nell'industria per farne bellissime vernici, che si disseccano prontamente, e si possono pomiciare e pulire.

Copale silicea, copale di mare. — Un'altra qualità, meno importante, rarissima, e che si trova talvolta in piccoli colli, è la *copale silicea* (*Kiesel copal*), o *copale marina* (*sea copal*); la quale è in pezzetti piatti, rotondati od ovali, della grossezza di una fava. Deriva dalle costiere occidentali dell'Africa, e sembra che abbia acquistata la forma che abbiamo accennata dal movimento continuo delle acque sulla spiaggia. Appartiene pure alla classe delle copali dure.

Copale d'Aura. — Una copale che trammezza tra le dure e le tenere dell'Africa occidentale è la *copale d'Aura*, la quale somiglia assaissimo per la forma ed il colore a quella di Benguela, ma non frequentemente è tanto pura quant'essa, poco limpida, anzi lattea di spesso nella frattura e nel taglio. Torna poi facile di distinguerla, perchè poco dura e per un odore speciale che le appartiene, non molto diverso da quello del balsamo di copaibe.

Copale di Benin. — Somiglia per la forma al copale d'Angola, particolarmente alla qualità che è in pezzetti come le castagne, spesse volte alquanto piriforme, e mista con pezzetti piatti, oblunghi e di grossezza uniforme, coperti di una crosta terrosa di un bruno cupo, piuttosto sottili, lisci, o logorati. Di frequente è più o meno torbida, od anche non translucida, di colore rosso bruno, mescolata sempre con pezzi gialli e quasi sfioriti, pieni di bolle, ed in tal caso ricchissimi d'acqua. È più dura di quella di Aura, eccettuati i pezzetti piriformi e sfioriti. Sì essa che la precedente non si veggono spesso in commercio e si danno a metà prezzo di quella del Benguela.

Copale delle Indie occidentali, copale in marroni. — È la prima delle copali tenere, quantunque le Indie occidentali, il Brasile e l'America non ne forniscano che tenui quantità, e la copia maggiore ci venga dalla costiera occidentale dell'Africa.

È un nome che accomuna qualsivoglia qualità di copali tenere, incolori, di forma globosa, e che viene esportata principalmente dagli Olandesi. La copale in marroni giunge dall'Africa in pezzi di grossezza variatissima, cominciando da quella di una mano serrata fino a quella di un pisello, puri, translucidi, coperti comunemente da una crosta calcare più o meno sottile. La forma di marroni non è poi costante, nè precisa; solo vi si accosta; altre volte vi assomiglia affatto e la resina apparisce in grosse goccie o come conglomerati irregolari di pezzi che avessero rotolato e si fossero logorati uno contro l'altro. Quando fu nettata è talvolta torbida e lattea, ma per lo più rimane pura, incolora, e molle al punto che, confricata su stoffa di lana, si logora e può divenire pastosa. Le basta poco calore per fondere, e forma vernici limpidissime.

L'Africa ne somministra al commercio dieci volte più che tutte le altre contrade del globo. Tra quella non fornita da' luoghi africani se ne annovera una varietà molto curiosa, importata generalmente da Maracaibo, la quale nell'interno dei pezzi grossi è tenera abbastanza per essere modellata e compressa, mentre per altri pezzi, che sono piriformi e grossi, è dura a sufficienza (forse perchè più stagionati) per intagliarvi de' lavori delicati, che riescono gradevoli alla vista, essendo perfettamente incolora e vitrea.

Un'altra varietà, che è dell'Africa, è coperta di una crosta rossigna fosca, somigliante alla copale rossa d'Angola, e purificata acquista un bel giallo dorato. È molle come la bionda, colla quale si trova mescolata.

Per conoscere fino a che grado giunga la mollezza delle copali tenere, diremo che suol succedere nei calori tropicali che si ammolliscano tanto, da spedirle in Europa in grossi pezzi, i quali sottoposti

Google

a pressione finiscono per comporre un solo masso.

L'Australia fornisce eziandio parecchie qualità di copale, di cui si fa al presente un grande smercio, tanto che venne a diminuire il consumo delle copali inferiori dell'Africa.

Copale Kowrie o Kaurie. — È fornita al traffico in quantità considerevolissima dalla Nuova Zelanda e da altri luoghi dell'Australia. Arriva in massi più o meno grossi, talvolta del peso di 50 chilogrammi, irregolari, coperti lievemente di uno strato di calcare grigio, sempre torbidi nell'interno, translucidi nelle scaglie sottili, screziati a più colori, dal grigio puro giallognolo sino al bruno chiaro.

Nella frattura ha lo smorto; per durezza supera d'assai le copali tenere, ed è di facile lavorazione. Quantunque contenga acqua in copia, tuttavolta si può fondere agevolmente e forma buone vernici. Si trova in pezzi giganteschi nelle selve della Nuova Zelanda, ma ora più di raro, per cui ne crebbe il costo, donde i produttori gli sostituiscono la resina di pino. Forse non è altro che la *dammara Kauri*.

Copale di Manilla. — Qualità importante, che si trova in due varietà differenti, ciascuna delle quali proviene da una pianta propria, per anco vivente. Nel commercio si distingue la Manilla dura dalla tenera. La varietà dura, per la sodezza somiglia alla copale Kaurie, ma il colore è più cupo, raramente grigio, ovvero dal giallo al bruno cupo, con frattura alquanto più pallida e di fusione più disagevole.

Non si adopera che per le vernici brune o dure, ed è più stimata della copale Kaurie. Da Manilla si esporta in copia anche maggiore la copale molle, la quale è di colore sporco fino al giallo puro, in forma di lagrime agglomerate o di pezzi calcolosi. Somiglia al galipot, spesse volte porta frammenti di piante e particelle terree che le sono impastati, e non si usa che come aggiunta alle buone qualità. È tanto fragile, che si può ridurre tra i diti in pezzettini ed è ricchissima di acqua; si scioglie difficilmente, e fornisce difficilmente una vernice chiara; senza soggiacere ad alterazione chimica si scioglie nell'alcole, proprietà utile, e che possiede in proprio a differenza delle altre copali. Con una soluzione alcolica, cui si aggiunga un poco di balsamo di copaibe e di essenza di lavanda, si ottiene una vernice incolora, più splendente e più dura che non sia colla sandracca.

Cooke riferisce che dalle Isole Filippine arriva talvolta in Europa una bella copale di Manilla, di cui si ammirarono magnifici campioni nella Mostra universale del 1862; ma s'ignora da qual albero sia estratta.

Copale di California. — È la peggiore delle copali, e giunge di raro in Europa. È una resina impurissima, di un nero bruno, terrosa, insozzata da frammenti di corteccie e da altre impurezze, e che, sebbene nello scaldarla svolga l'odore delle copali, nondimeno manca in modo assoluto delle utili ed importanti loro proprietà.

Resina Piney o vateria indica. — Fu detta *copale delle Indie orientali*, trasuda dalla *vateria indica*, ed è diversa assolutamente dalle vere copali. Fresca è molle, ed in allora piglia nome di *vernice Piney*, ma stando esposta all'aria indurisce, si fa dura e fragile; ha colore dal verde pallido chiaro fino all'ambra fosco.

Piglia prontamente le forme dei recipienti entro cui si raccoglie, e dopo indurita la rompono in pezzi irregolari, in cui non appare la forma di lagrime.

È limpidissima e translucida, specialmente nei pezzi verdognoli, e sarebbe di facile smaltimento commerciale. Stando al capitano Drury, si otterrebbe dalla pianta facendovi un'incisione inclinata dal di fuori al di dentro, d'onde il sugo resinoso cola indurendo con prontezza all'aria. Nelle Indie per applicarla come vernice si spalma primachè assodi, ovvero la fondono a blando calore e la mescono coll'olio di lino. Si può eziandio farne vernice coll'alcole, polverizzandone 6 p. con 2 p. di canfora, poi aggiungendovi tanto di alcole bollente quanto basta a sciogliere ogni cosa. L'alcole non iscioglierebbe la resina Piney senza l'intermezzo della canfora, ma quando giunse a discioglierla, la ritiene senza più abbandonarla.

Sulla costa del Malabar se ne fabbricano candele che spandono odore gradevole con fiamma chiara e poco fumo. Se ne fa pur anco un balsamo vulnerario mescolandola coll'olio.

Finalmente, per dire quanto si riferisce alle copali, aggiungeremo che nel 1835 fu posta in commercio per vernici una nuova resina, la quale fu denominata *copale di Nubia*, e che poscia si riconobbe per una *dammara*, onde gli si mutò il nome in *dammara del Sudan*; come pure fu chiamata *copale del santo* una resina tratta da un sommacco, poco diverso dal *rhus copalina*, in forma di pallottole brune, lucenti, di superficie vitrea, coll'odore ed il sapore del galipot.

Proprietà fisiche e chimiche del copale. — Come vedemmo dalla fatta esposizione circa alla origine delle varie qualità di copale, questa resina, come ha derivazioni diverse, similmente possiede diversi il colore, la consistenza, l'opacità, la solubilità, il punto di fusione, ecc.

Il copale, adunque, è in pezzi giallognoli, di un giallo affocato, di un giallo bruno, e talvolta scolorito, opaco all'esterno, trasparente nell'interno, ovvero anche tutto opaco, dal più al meno, con insetti e parti di piante inchiuse nella massa.

È fragile; spezzandolo mostra frattura concoide e lustra; si polverizza facilmente, non s'impasta quando si mastica, e si ammollisce a circa 50°. Nel

Digitized by Google

peso specifico varia da 1,045 a 1,035 e anche più, secondo la derivazione o l'età.

Il copale proveniente dall'America è più solubile nell'alcole, nell'essenza di trementina ed in quella di romarino, che non siano i copali delle Indie occidentali e dell'Africa. Esponendolo all'aria, quando è polverizzato, o posto in corrente di aria calda, assorbe l'ossigeno, e con ciò acquista più facile solubilità nell'alcole e nell'essenza di trementina; come pure ne cresce la solubilità quando si esponga al calore, e più cresce quanto più il calore fu portato in alto senza operarne la decomposizione. Nondimeno il copale americano o di Salem non diventa solubile affatto.

Il copale anidro, in istato naturale è quasi insolubile, e fatto bollire si gonfia e si riduce in una sostanza elastica.

Digerito nell'etere puro si rigonfia dapprincipio, convertendosi in una gelatina trasparente, la quale si muta poscia in una massa sciolpposa, che scaldata fin presso all'ebollizione, ed aggiunto a poco a poco alcole di 82° centesimali, si squaglia affatto e si trasforma in una soluzione limpida.

Nel solfuro di carbonio si scioglie parzialmente; nell'essenza di gomma elastica si scioglie in totale, e per anco a freddo; negli acidi solforico e nitrico concentrati si scioglie con agevolezza, ma si altera per poco che si applichi il calore.

Rispetto alla sua solubilità negli alcali caustici si hanno dagli autori indicazioni contraddittorie, e ciò probabilmente perchè fu operato dagli esperimentatori sopra copali di origine diversa. Filhol afferma che l'ammoniaca e la potassa non lo sciolgono a freddo, e che scaldando fino a bollitura il copale ascende a galleggiare in forma di massa spugnosa, la quale non si discioglie che dopo parecchie ore di bollitura, perchè il composto di copale e dell'alcali, benchè solubile nell'acqua pura, è quasi insolubile quando essa contiene della potassa in eccesso.

Il copale duro, quando sia polverizzato, indi trattato coll'alcole di 92° centesimali, fornisce un residuo abbondante, polveroso dapprima, ma che forma, a termine di qualche tempo, una massa poco coerente, la quale facilmente si suddivide per l'agitazione. L'alcole bollente ne scioglie alquanto di più; ma, qualunque sia la quantità adoperata del liquido, la parte insolubile corrisponde sempre da 61 a 66 per 100 della resina primitiva.

Nell'etere si gonfia ed ammollisce alquanto, ma le parti gonfiate sono divisibili con agevolezza mediante l'agitazione. Replicando i trattamenti eterei, rimane un residuo indisciolto corrispondente al 61 per 100 della resina primitiva.

Esplorato coll'essenza di trementina, vi si gonfia e divien coerente, ma non vi si scioglie, neppure a caldo; in allora, polverizzandolo e tenendolo all'aria per lungo tempo, rimane in peso di 123 per 100 parti della resina primitiva; seccandolo a 100° per più ore, rimane in peso di 111; è manifesto adunque che il copale contrae coll'essenza una combinazione insolubile nell'essenza stessa e di sufficiente stabilità.

Filhol instituì l'analisi di varie qualità di copale, e n'ebbe i risultati seguenti:

	Copale da Calcutta in lagrime	Copale da Calcutta in pezzi piatti e scolorito	Lo stesso	Copale da Bombay	Copale dal Madagascar
Carbonio	80,66	80,34	80,29	79,70	79,80
Idrogeno	8,77	10,32	10,52	10,40	9,42
Ossigeno	10,57	9,14	9,14	9,90	10,78
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Lo stesso chimico estrasse eziandio dal copale delle Indie orientali cinque distinte resine, e ne determinò la composizione, d'onde si scorge che taluna di esse differisce da altre per differenza nella proporzione dell'ossigeno, di modo che si possono considerare come diversi ossidi dello stesso radicale. Tali resine sono:

Resina α. Morbida; fusibile al calore del bagno maria; solubile nell'alcole di 72° centesimali, nell'etere e nell'essenza di trementina; forma dei resinati colle basi, i quali sono solubili nell'etere ed insolubili nell'alcole, eccettuato il resinato di potassa.

Resina β. Morbida; fusibile circa a 100°; solubile in qualsivoglia proporzione nell'alcole, etere, essenza di trementina; forma resinati, che sono solubili nell'etere, ma insolubili nell'alcole assoluto.

Resina γ. Bianca; solubile nell'alcole assoluto e nell'etere; meno fusibile della precedente; forma resinati insolubili nell'alcole e nell'etere.

Resina δ. Bianca; insolubile nell'alcole e nell'etere; solubile nell'alcole con potassa; molto difficile alla fusione.

Resina ε. Gelatinosa; insolubile in qualsivoglia menstruo.

Le resine α e β diedero de' resinati piombici, i quali fornirono all'analisi:

	Resina α	Resina β
Ossido di piombo	da 26,17 a 26,32	da 25 a 28

by Google

La quantità di ossido di piombo ottenuto dalle analisi riferite è molto prossima a quella che si ritrae dai resinati di piombo della resina della trementina, per cui è probabile che i costituenti resinosi del copale non differiscano nella composizione da quelli della ragia comune o colofonia.

Differenze tra il copale ed il succino od ambra gialla. — Il copale duro somiglia per molti tratti al succino, cioè nei caratteri esterni, tanto che i chimici investigarono con quali maniere si possano discernere sicuramente, e vennero ai risultati che ora riporteremo.

Stando al Guibourt, i contrassegni differenziali consisterebbero in ciò:

1° Che il copale duro si accende alla fiamma di una candela, si liquefà per intero e cade a goccia a goccia: il succino, perchè assai meno fusibile, arde rigonfiando, ma non cola;

2° Che il copale, spento dopo che fu acceso, e caldo ancora, esala un odore il quale si assomiglia a quello del copaibe di Caienna o di Colombia: il succino spande odore più forte, sgradevole e di natura bituminosa, il quale si fa sensibile anche pel solo confricamento, o quando si tiene chiuso in vaso tappato, mentre il copale confricato a freddo è affatto inodoro;

3° Che il copale, bagnato con alcole di 80° centesimali, diventa vischioso, e rimane bianco e non trasparente dopo l'evaporazione dell'alcole; il succino, provato ugualmente, rimane secco e trasparente;

4° Che il copale duro, sottoposto a distillazione secca, mentre fornisce in proporzioni poco diverse acqua, olio, carbone, ed in sulla fine quella materia gialla che è prodotta dal succino, tuttavolta non dà mai nascimento all'acido succinico.

Per distinguerlo pure dal succino, Napier-Draper propose l'olio di caieput, il quale lo scioglie interamente a freddo; la soluzione, posta a svaporare, fornisce una vernice brillantissima dopo la evaporazione dell'essenza. Il succino, per l'opposto, non si scioglie punto nell'essenza, neppure per ebollizione.

Palm, che sottopose a controprova l'indicazione data dal Napier, trovò che l'essenza di caieput, mentre basta in tenuissima quantità per disciogliere il copale, tanto da averne con poche goccie una soluzione densa e quasi gelatinosa, non può dirsi inerte assolutamente sopra il succino, dacchè ne scioglie un ventesimo; ma la grandissima differenza dell'azione sciogliente è mezzo più che sufficiente per discernere l'una resina dall'altra.

Violette, considerando che la copale ed altre oleoresine conformi non sono solubili nell'etere, nell'essenza di trementina, nella benzina, nel petrolio ed in altri idrocarburi come fanno gli olii fissi, ed avendo osservato egli stesso, fino dal 1862, come lo divengano allorchè per distillazione perdettero il 25 p. 100 del loro peso di parti volatili, volle anche sperimentare se scaldandole in recipienti chiusi, sotto pressione, da 350 a 400°, acquistassero la solubilità senza punto scemare di peso, ed ottenne quanto segue:

La copale tenuta alla detta temperatura dentro pentola a pressione, lasciata raffreddare e provata coi liquidi mentovati di sopra, vi si dimostra solubile a freddo e a caldo, e forma soluzioni dalle quali, svaporando il solvente, rimane in sottile strato pellucido, come ottima vernice.

Scaldata insieme con uno dei solventi alla temperatura mentovata, vi si discioglie durante l'azione del calore, e forma vernice.

Mista con $^1/_3$ di olio di lino essiccativo e $^2/_4$ di trementina, e tenuta nella pentola chiusa, dà nascimento senz'altro ad una vernice grassa, chiara, limpida, di lieve colore cedrino, eccellente per vetture, mobili e pitture delicate.

La pressione a cui soggiace durante lo scaldamento è quella di 20 atmosfere, come fu provato col manometro; pressione gagliarda, per cui non si potrebbe replicare l'esperienza se non col mezzo di utensili di robusta e sicura resistenza.

COPALE FOSSILE e **COPALINA** (*chim. gen.*). — Resina fossile in pezzi tondeggianti, trovata nell'argilla azzurra d'Highgate Hill in Inghilterra. Somiglia alla resina di copale, sì per la durezza che il colore, il lustro e la trasparenza.

È scarsamente solubile nell'alcole; del peso specifico di 1,015 (Johnson) e di 1,05 (Bastick). Soffregandola spande odore resinoso; tenuta a blando calore vaporizza, e brucia facilmente con fiamma gialla e molto fumo.

È disciolta dall'acido solforico in rosso porpora scuro; dall'acido nitrico è trasformata in una resina acida, che l'acqua precipita in polvere gialla, e produce sali solubili coi metalli alcalini, ed insolubili cogli altri metalli.

Johnson ne fece l'analisi, e vi riscontrò 85,4 per 100 di carbonio; 11,8 d'idrogeno; 2,7 di ossigeno; 0,13 di ceneri; d'onde fu dedotta la formola $C^{30}H^{18}O$.

Kenngott ebbe dalle Indie un'altra resina, somigliante d'assai a quella d'Highgate in quanto alle proprietà, del peso specifico di 1,053, contenente pezzetti di piante alpine e d'insetti, nella quale Duflos trovò 85,73 per 100 di carbonio; 11,50 d'idrogeno; 2,77 di ossigeno.

Una terza resina, che si accosta alle precedenti per l'aspetto, fu trovata in forma di goccie schiacciate in una vecchia miniera di piombo del Northumberland. Era di un colore giallo pallido al rosso oscuro, con opalescenza di un verde sbiadito; del peso specifico di 1,16 a 1,54; dura e fragile; non si fon-

Digitized by Google

deva a 200° c., e pigliava fuoco nella fiamma di una candela con odore empireumatico. Era insolubile nell'acqua e quasi insolubile nell'alcole.

Analizzandola vi fu trovato 85,13 per 100 di carbonio e 10,85 d'idrogeno, con 3,26 di ceneri, numeri che conducono approssimativamente all'idrocarburo C^2H^3.

COPALE (VERNICI DI) (*chim. tecn.*). — La copale ha un uso particolare nelle applicazioni industriali, cioè serve per la preparazione delle vernici che sono dette di copale.

Sebbene in commercio si distinguano tre varietà principali, derivanti più dai luoghi d'onde vengono importate, che da qualità realmente differenti; in pratica, cioè nelle applicazioni, si dividono in due gruppi speciali: in *dure* e *tenere*. Si riconosce la copale dura dalla tenera ponendo la sostanza in liscivia caustica, ossia in una soluzione d'idrato potassico, fatta con 100 p. d'acqua e 10 p. dell'alcali, a temperatura comune. Quei pezzi di resina che si rammolliscono toccandoli coll'unghia nello spazio di mezz'ora, si ritengono di *tenera*, mentre quelli che non si rammolliscono sono di *dura*.

La copale in commercio può essere falsificata o mescolata con altre resine, e specialmente colla resina *animè*, colla *dammara*, e anche, benchè di rado, col *succino*.

Per conoscere la sofisticazione, se ne prende qualche pezzetto, e di preferenza i sospetti, si polverizzano e si trattano entro matraccio od in campanella con alcole di 94° cent., lasciando a digerire per varie ore a temperatura comune se nell'estate, e ad un blando calore se nell'inverno. L'animè si scioglie compiutamente, lasciando le altre presso che indisciolte. Il residuo, se ne rimane, svaporato l'alcole, si tratta con etere solforico, che scioglie la dammara, lasciando il liquido un po' lattiginoso. Un altro carattere per distinguere la presenza delle due resine estranee dalla copale consiste in gettarne qualche poco, ridotta in polvere, sui carboni ardenti; l'animè e la dammara danno un grato profumo, somigliante un poco a quello dell'incenso, mentre la copale svolge un odore disgustoso.

Si hanno altri caratteri differenziali, come il peso specifico, la friabilità, ecc.; ma questi in pratica non si possono molto valutare, per la difficoltà di bene discernerli.

Per distinguere poi la copale dal succino se ne distilla una porzione entro stortina di vetro. La copale non ingenera, fra i varii prodotti della distillazione, l'acido succinico, mentre che il succino ne fornisce in certa copia. Si usa anche l'olio essenziale di caieput, come fu esposto a pag. 96.

Metodo ordinario di fabbricare la vernice di copale. — Si prende la copale, si rompe in pezzi non più grossi di 1 centim. cubo, s'introducono in una pentola di terra comune, o, meglio, in un matraccio di vetro o di rame e si espongono all'azione del calore. Qualora si adoperi la pentola, si tiene coperta durante il tempo in cui si manifestano fumi biancastri; terminati che siano, si scopre e s'inalza la temperatura tenendo il recipiente al calore fino a che la copale sia fusa completamente. Bisogna avere l'avvertenza che il recipiente non sia occupato che per un terzo di capacità dalla resina, e due terzi rimangano vuoti, poichè nel fondere forma molta schiuma, la quale, se non avesse spazio sufficiente da occupare, traboccherebbe dal recipiente. Ridotta in liquido la copale, vi si versa a poco a poco dell'olio essiccativo, od olio cotto, come volgarmente si dice, il quale bisogna che sia stato scaldato fino presso all'ebollizione. Nel tempo in cui si versa l'olio caldo, si agita il matraccio in cui la copale trovasi fusa, oppure si mescola con ispatola di rame se si è fatta la fusione nella pentola. Incorporato tutto l'olio alla resina, si lascia a moderato calore per circa un'ora, onde maggiormente si addensi, dopo si ritira dal fuoco, e quando la massa ha la temperatura di circa 80° centigr., vi si versa a poco a poco (mescolando come si è fatto coll'olio) essenza di trementina, ossia acqua ragia del commercio, che deve essere stata anch'essa scaldata a parte in bagno d'acqua calda, e non a fuoco diretto, per evitare l'infiammazione. Eseguita l'unione dell'essenza, la vernice ancor calda è passata per filtro di lana, se si vuole adoperare subito, o, meglio, è lasciata in riposo entro recipienti di vetro per essere decantata fra circa 30 giorni.

A seconda delle proporzioni differenti dei tre ingredienti indispensabili impiegati per la vernice, questa risulta in pratica di tre qualità principali, di cui viene preferita ora l'una, ora l'altra, a norma delle applicazioni diverse.

In generale, quando la proporzione dell'olio essiccativo abbonda rispetto alle altre due sostanze, la vernice riesce oleosa (in termine d'arte *grassa*), di uno strato di media grossezza, tenera, elastica, di mezzana lucidità, ed esige un tempo maggiore al perfetto essiccamento.

Quando la copale abbonda, la vernice riesce più friabile, più lucida, di uno strato più grosso e di pronta essiccazione.

Quando abbonda l'essenza di trementina, la vernice è poco lucida, di uno strato sottile, ma però di facile e stabile essiccazione.

Ammesse queste generali considerazioni, daremo una ricetta per una composizione di vernice la quale abbia le tre sostanze in proporzioni tali da evitare gl'inconvenienti enunciati; avvertendo poi che bisogna tener conto della natura della copale, cioè se molto dura o tenera, dacchè qui ci riferimmo ad una copale di media durezza.

Digitized by Google

Copale	gr.	75
Olio essiccativo	»	55
Essenza di trementina . . .	»	200

Per ottenere vernici grasse, dure, essiccative, riportiamo altre ricette.

Vernice grassa di copale.

Copale	gr.	75
Olio essiccativo	»	92
Essenza di trementina	»	200

Vernice dura.

Copale	gr.	200
Olio essiccativo	»	75
Essenza di trementina	»	225

Vernice essiccativa.

Copale	gr.	75
Olio essiccativo	»	35
Essenza di trementina	»	225

Si fanno anche vernici speciali conforme a ricette date da varii autori; ne diamo le più lodate:

Ricetta di Miller

Copale in pezzetti	gr.	500
Olio essenziale di rosmarino. . .	»	32

Si fa fondere a dolce calore in una pentola nuova di terra inverniciata. L'olio di rosmarino esercita un'azione energica di rammollimento sulla resina, di modo che non abbisogna per fondere che di un calore moderato. Quando la copale è fusa si aggiunge olio di lino bollente da grammi 125 a 150. L'olio non deve essere stato reso essiccativo, ma semplicemente depurato e fatto sedimentare. Si mescola perfettamente con ispatola di rame, poi si aggiunge a poco a poco essenza di trementina da grammi 500 a 750.

Vernice di Miehr.

Copale	gr.	500
Trementina di Venezia	»	40

Si fonde, poi si aggiunge

Essenza di trementina	»	250

Dopo che è bene incorporata, vi si versa

Olio di lino essiccativo	«	187

Vernice copale, detta a fuoco, *di Fabbi.*

Copale dura in pezzetti	gr.	300

Si fonde entro matraccio di vetro o recipiente di rame, e quando è perfettamente liquida e non dà più vapori bianchi, vi si versa a riprese olio di lino essiccativo 550 gr.; questo però abbisogna che sia stato all'azione del calore fino al punto dell'ebollizione per cinque ore almeno, in modo che sia addivenuto denso, e si renda, come tecnicamente si dice, *filante*. Si ritira dal fuoco, e quando il misto è ad una temperatura mediocre, si aggiungono 500 gr. di essenza di trementina.

Così preparata, la vernice è applicata calda sui lavori di ferro o di altro metallo, che si pongono in una stufa o forno che abbia una temperatura per cui non solo si asciughi con rapidità la vernice, ma anche le apporti una semifusione o, meglio, un imbrunimento leggiero, che sarebbe come una carbonizzazione incipiente. Bisogna però non oltrepassare un tal punto d'imbrunimento, perchè sarebbe a scapito della solidità e compattezza della vernice. La sola lunga esperienza può bene far conoscere questo punto opportuno. Si ritirano i pezzi inverniciati dalla stufa, e quando siano freddi se ne strofina la superficie verniciata con pomice all'acqua; dopo lavati bene e asciutti, vi si applica un nuovo strato di vernice, si pongono in istufa, si ripassano con pomice, e ciò per tre o quattro volte. Affinchè poi i pezzi rimangano lucidi, l'ultima spalmatura dev'essere fatta in istrato sottilissimo (in termine d'arte *bene tirato*), ed il calore della stufa dev'essere moderato; non occorre più di pomiciare. In questo modo la vernice resiste all'acqua, all'alcole, agli acidi allungati, ed ha l'aspetto cristallino.

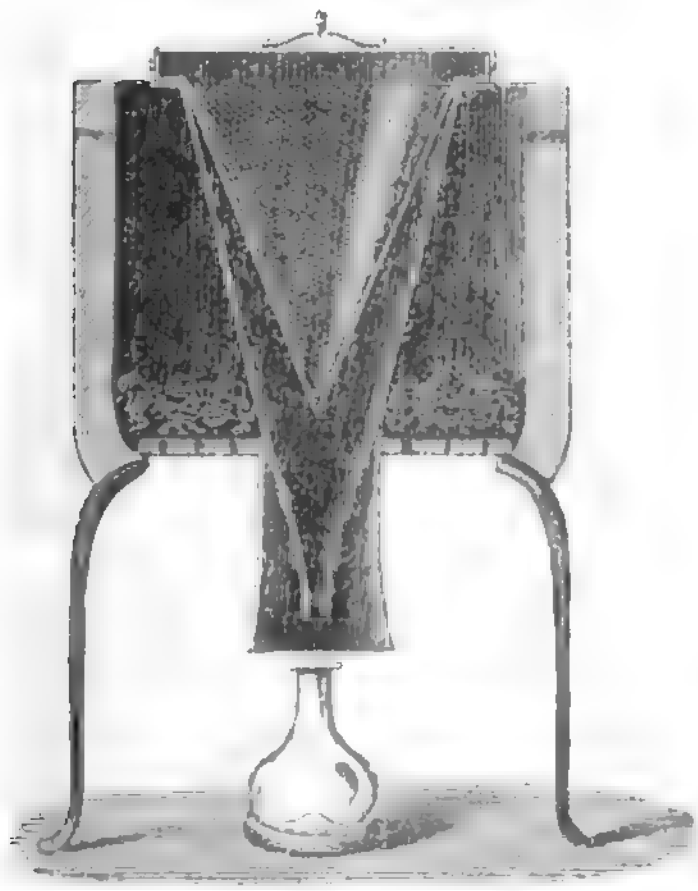
Filhol avendo dimostrato, mediante studii speciali fatti sulla copale, che non è formata di una sola resina, ma di tre o quattro, che differiscono in ispecie per la varia proporzione di carbonio e di ossigeno, e che il loro punto di fusione è molto differente, cioè di quasi il doppio dalla più fusibile alla meno fusibile; nacque in chi scrive il pensiero di riporre in uso (apportandovi però alcune importanti modificazioni) un apparecchio, che in passato venne adoperato senza che si avesse cognizione dell'effetto che apportava. Il vantaggio che reca in pratica si è, che le differenti resine che compongono la copale, mano mano che si fondono, vengono sottratte dall'azione del calore, poichè, mentre questo viene inalzato per la fusione intera della copale (ossia delle resine che abbisognano di temperatura maggiore per divenire liquide), le parti prima fuse soggiacciono ad un'incipiente carbonizzazione. Di più, si possono separare le prime porzioni dalle ultime, ed avere così della copale sciolta per fare vernici più o meno resistenti: le prime danno vernice più tenera, le ultime più dura.

Questo apparecchio è formato di tre parti bene distinte (figura 8), cioè una parte esterna fatta a guisa di fornello, di lastra di ferro lutato nell'interno e sostenuto da tre piedi; superiormente è coperto da una lastra di ferro che ha un foro circolare,

Digitized by Google

in cui s'introducono due recipienti fatti ad imbuto. Circolarmente in una sola zona il fornello ha piccoli fori per mantenere la corrente d'aria necessaria alla combustione. Nella parte inferiore è una specie di graticola che ha un foro circolare nel mezzo, del diametro di circa un terzo del foro superiore, e nel quale è fissato un pezzo di tubo allo scopo di impedire che la cenere non cada nel vaso sottoposto, in cui si raccoglie la copale mano mano che

Figura 8.



si fonde. La seconda parte è il cono di rame ad imbuto, cioè aperto al fondo, che è in comunicazione diretta coi carboni, e che serve a raccogliere il calore per fondere la resina. La terza parte è un imbuto conico di rete metallica di rame, che combaciando perfettamente alla parte superiore dell'altro cono esterno, si restringe e termina ai tre quinti di questo; superiormente vi è un coperchio pure di rame.

Per fondere la copale s'incomincia dal porre il fuoco nel fornello, attorno per conseguenza al cono esterno. Quando il recipiente ha una certa temperatura, vi s'introduce il cono di rete metallica contenente la copale rotta in pezzi, e chiuso col suo coperchio; inalzando allora la temperatura, si vedrà che la copale non tarda a colare a goccie a goccie nella bottiglia di vetro, in cui in precedenza si è versato dell'olio essiccativo caldo.

Vernici commerciali; modo di distinguerle da quella di dammara. — Un mezzo per distinguere se una vernice contiene della resina dammara è il seguente: si prende in un tubo di vetro d'assaggio una porzione di resina sospetta, vi si aggiungono tre parti d'etere solforico e si dibatte per certo tempo; se vi esiste dammara, la vernice resta lattiginosa; se fosse di pura copale, resta invece limpida.

Vernici di copale ad alcole o spirito di vino. — Oltre le vernici ad olio, vi sono anche quelle ad alcole, benchè meno usate. Per preparare la vernice di copale ad alcole bisogna scegliere la qualità più *tenera*, perchè la dura non può sciogliersi in modo alcuno. Si fa la divisione della copale di commercio mediante la potassa, oppure mediante l'essenza di rosmarino; quei pezzi che si rammolliscono in uno di questi liquidi si possono adoperare per farne la vernice.

Processi pratici per fare la vernice copale all'alcole. — Due sono i processi principali: il primo coll'alcole semplicemente e la copale; il secondo mediante l'intervento di una sostanza che ne facilita la soluzione.

1° Si prende la copale tenera, si polverizza grossolanamente e si espone distesa in piatti o recipienti di larga superficie all'azione dell'aria o del sole per varii giorni, rimovendola giorno per giorno. Si pone questa entro pannolino e si sospende verticalmente al centro di un matraccio di vetro, vi si aggiunge alcole, il quale non deve arrivare al pannolino che contiene la copale. Si chiude il matraccio con turacciolo di sughero, il quale porti un tubo affilato a punta esilissima; così disposto l'apparecchio, gli si comunica il calore mediante un bagno maria, e si mantiene per molte ore, in modo che l'alcole, mentre si volatilizza, arrivato al cannello di vetro si torni a condensare; i vapori intanto andando di continuo a contatto della copale sospesa, la disciolgono in buona parte e formasi la vernice.

Le proporzioni più convenienti per prepararla sono:

Copale	gr.	80
Alcole a 98° centes.	»	250

2° In altro processo si suole porre la copale ridotta in minuti pezzetti nel solvente stesso colla sostanza che aiuta la soluzione, e si espone tutto il calore fino a dissoluzione, aggiungendovi anche del vetro pesto, per tener maggiormente suddivisa la copale, onde abbia maggior contatto col solvente.

Ecco alcune formole principali:

1ª	Copale	gr.	250
	Alcole a 98° centes.	»	1000
	Canfora	»	35

2ª *Vernice ad uso inglese.*

Copale fusa	gr.	125
Essenza di lavanda	»	250
Alcole a 96° centes. . . .	»	750

Digitized by Google

3ª	Copale	gr.	500
	Essenza di trementina . . .	»	500
	Alcole a 98° centes. . . .	»	250
4ª	Copale	gr.	125
	Olio di caieput	»	20

Si lascia a contatto per varie ore fino a che la copale sia rammollita, si espone al calore, poi si aggiungono 500 gr. di alcole a 96° centes.

È stato proposto anche l'acetone per preparare vernici di copale, e si adoprerebbe in luogo dell'alcole; i risultati pratici però non sono troppo soddisfacenti.

COPALINA (*chim. min.*). *Vedi* COPALE FOSSILE.

COPAUVICO ACIDO, $C^{20}H^{30}O^{2}$ (*chim. gen.*). — Si trova nel copaibe nella proporzione variabile da 20 a 60 per 100, ed è la resina α di Berzelius. È fra i componenti del copaibe quello che ne determina l'indurimento quando si mesce colla magnesia, il quale indurimento non avviene, come osservò il Procter, se non sia nel copaibe in proporzione almeno del 50 per 100.

Schweizer insegnò di prepararlo nel modo seguente: si fa sciogliere nell'ammoniaca acquosa il misto resinoso, che rimane dalla distillazione del copaibe, indi si pone a svaporare il liquido in luogo fresco. L'acido copauvico si depone cristallizzato; si raccoglie, si lava con etere, indi si fa ricristallizzare ridisciogliendolo nell'alcole.

Si può preparare eziandio digerendo il misto resinoso col nafta naturale a freddo, ponendo a svaporare, ridisciogliendo nell'alcole il residuo, e indi lasciando che cristallizzi per evaporazione spontanea. Ovvero si fa sciogliere la detta materia resinosa nell'alcole, e si ritrae dalla soluzione alcolica, messa a svaporare da sè.

L'acido copauvico è una materia resinosa in cristalli rombici e scoloriti, solubile nell'alcole concentrato, nell'etere, negli olii fissi e volatili e nel solfuro di carbonio. La soluzione alcolica arrossa il tornasole. Non ha odore nè sapore. Il calore lo decompone. È solubile negli alcali fissi e nell'ammoniaca. Quando se ne mesce la soluzione alcolica con soluzione, pure alcolica, di potassa, o con liscivia forte ed acquosa della stessa non si manifesta reazione; ma se aggiungasi dell'acqua in grande copia si forma un precipitato.

Sembra che sia monobasico: i suoi sali sono resinosi, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcole e nell'etere, parecchi amorfi ed altri cristallizzati.

Copauvato di calce, $(C^{20}H^{29}O^{2})^{2}Ca$. — È un precipitato bianco che si ingenera allorquando si mescola una soluzione alcolica della resina, a cui si aggiunse un poco di ammoniaca, con soluzione pure alcolica di cloruro di calcio, indi si diluisce con acqua.

Copauvato di piombo, [illegible] — Precipitato bianco, fusibile, lievemente cristallino, che si produce tra la soluzione alcolica della resina con altra simile di acetato di piombo.

Copauvato d'argento, $C^{20}H^{29}AgO$. — Precipitato bianco cristallino, lievemente solubile nell'alcole, facilmente nell'etere e nell'ammoniaca, facilmente fusibile, e che imbruna quando si espone alla luce. Si prepara come i precedenti, cioè colle soluzioni alcoliche della resina e del nitrato di argento; a quella della resina deve essere aggiunto un poco di ammoniaca.

Fluckiger investigò se tra gli acidi cristallizzabili del copaibe sussista quella stessa relazione che passa tra l'acido abietico e la colofonia, e trovò che dai diversi copaibe si ottengono varie resine acide e cristallizzabili, che però non si possono considerare quali semplici idrati delle resine stesse, come avviene per gli acidi cristallizzabili delle terebentinacee e delle conifere. Vide inoltre che il potere rotatorio dei copaibi loro è trasfuso dall'acido copauvico in modo particolare; che vi sono copaibi destrogiri ed altri levogiri, onde mescolandoli risultano de' copaibi inattivi.

Acido ossicopauvico, $C^{20}H^{28}O^{3}$. — Fehling lo estrasse da un sedimento resinoso formatosi da un copaibe torbidiccio di Colombia. Facendo sciogliere tale sedimento nell'alcole, e ponendo a svaporare lentamente, l'acido ossicopauvico si depone in cristalli regolari e scoloriti, i quali derivano da un prisma rombico, con troncate le sommità acute. Confricandoli diventano fortemente elettrici; si sciolgono facilmente nell'etere, meno facilmente nell'alcole; si fondono a circa 120° c. Quando si fa svaporare la soluzione alcolica ed eterea sopra un disco piatto, e si scuote nello stesso tempo, rimane una polvere amorfa, la quale è un idrato

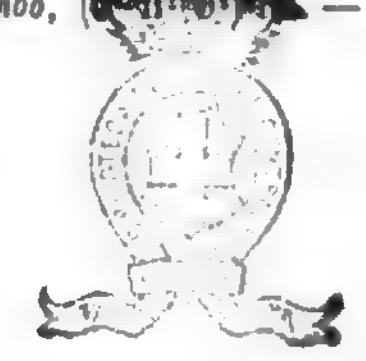
$$C^{20}H^{28}O^{3},H^{2}O:$$

possederebbe composizione uguale a quella dell'acido ossisilvico descritto da Hess, da cui nondimeno differirebbe per varie proprietà. Si ammollisce nell'acqua bollente, e combinandosi colle basi ingenera de' sali identici a quelli dell'acido anidro.

L'acido ossicopauvico scaldato coll'acido nitrico sprigiona anidride carbonica e vapori nitrosi, e fornisce due prodotti, uno dei quali è una resina, e l'altro un nuovo acido. La resina risponderebbe alla formola $C^{36}H^{40}O^{15}$; è di un giallo chiaro; possiede sapore amaro, forte, sgradevole, e si combina colle basi.

L'acido non è azotato, di color bruno, deliquescente, solubilissimo nell'acqua e nell'alcole, capace di scomporre i carbonati: cogli alcali ingenera dei sali molto solubili; colla barita un sale poco solubile; col piombo, mercurio ed argento sali insolubili. Il sale di piombo corrisponderebbe alla formola

$$C^{18}H^{18}O^{7},2PbO.$$



Digitized by Google

Quando si svapora l'acido copauvico con acido nitrico fino a secchezza, si ha una massa peciosa, solubile in parte nell'alcole, che lascia indisciolta una materia umica della formola $C^6H^6O^2$.

Ossicopauvati. — L'acido copauvico sciolto nell'alcole dà reazione acida. Si scioglie negli alcali, compresa l'ammoniaca, ma da questa si separa non combinato, quando si svapora la soluzione. I suoi sali alcalini sono solubili nell'acqua: quelli coi metalli pesanti sono insolubili.

Ossicopauvato di piombo, $(C^{20}H^{27}O^3)^2Pb$. — Precipitato bianco che si depone da una soluzione alcolica della resina cui si aggiunse un poco di ammoniaca, quando si mesce con soluzione alcolica di acetato di piombo.

Ossicopauvato d'argento, $C^{20}H^{27}AgO^3$. — Precipita bianco ed amorfo dalla mescolanza della soluzione ammoniacale della resina con soluzione acquosa di nitrato d'argento, adoperata in esuberanza.

COPAUVICO (META-) ACIDO (*chim. gen.*). – Strauss avendo preso in disamina il copaibe proveniente da Maracaibo (Colombia), vi riscontrò alcune differenze dal copaibe comune. Era di colore giallo di vino, della densità di 0,990 a 15°; trattato colla soda caustica n'ebbe separata l'essenza dalla parte resinosa, che rimase in soluzione alcalina trasparente.

L'essenza, dopo che fu rettificata, possedeva odore aromatico, sapore amaro e bruciante. Possedeva la densità di 0,921 a 10°; bolliva tra 250 e 260°; scioglievasi nell'alcole più a caldo che a freddo; l'acido nitrico la colorì di giallo, ed il concentrato in rosso, ossidandola poi e resinificandola. Per la composizione corrisponde alla formola $C^{20}H^{32}$, come anche è dimostrato dalla densità del vapore 9,5. Nella soluzione alcalina della parte resinosa era contenuta una resina acida, che per le proprietà differiva dall'acido copauvico, onde le fu dato il nome di *acido metacopauvico*. L'acido cloridrico lo separò dalla soda in fiocchi bianchi, solubili nell'alcole, d'onde si depose poi in laminette cristalline. Era insolubile nell'acqua, ma, oltre a disciogliersi nell'alcole, lo fece pure nell'etere, nel petrolio bollente e negli alcali, compresa l'ammoniaca. La soluzione ammoniacale precipitò i sali d'argento, piombo, rame, barita e calce. La soluzione alcolica manifestò reazione acida e decompose i carbonati. Si fuse fra 205 a 206°. Per la composizione corrispose ad una molecola dell'essenza unita a 2(CO,HO), cioè $C^{22}H^{34}O^4$. Sembra identico con quello che fu trovato da Werner nel balsamo di Gurgu.

Il *metacopauvato di soda* è in cristalli igroscopicissimi.

Il *metacopauvato di rame* corrisponde alla formola $C^{22}H^{32}CuO^4+H^2O$.

Il *metacopauvato di argento*, $C^{22}H^{32}Ag^2O^4+H^2O$, perde l'acqua combinata a 150°.

Il copaibe di Maracaibo contiene due altre resine acide incristallizzabili, che sono nel liquido alcalino formato tra la soda e il detto copaibe: sono precipitabili ambedue per semplice aggiunta di sale ammoniaco. Uno di essi è insolubile nel petrolio.

COPIAPITE (sin. *Copparosa gialla*, *Xantosiderite*) (*chim. min.*). — La copiapite propriamente detta deriva da Copiapo, ed è un solfato di ferro idratato, più o meno puro, che forma aggregazioni di minuti cristalletti gialli o verdognoli, giudicati dubitativamente esagonali; forma pure incrostazioni, con struttura granulare od in massa. Durezza = 1,5; peso specifico = 2,14.

Analisi di Rose.

SO^3	39,60
Fe^2O^3	26,11
Al^2O^3	1,95
MgO	2,64
CaO	0,06
H^2O	29,67
SiO^2	1,37
	101,40

Al cannello svolge acqua, ed a più alto grado di calore si decompone; coi vetri fondenti dà le reazioni del ferro; non è solubile nell'acqua.

COPPELLA (*chim. docim. e metallurg.*). — Le coppelle, propriamente dette, che si usano nel laboratorio del chimico pei saggi dei minerali e delle materie d'oro e d'argento, sono piccoli vasi porosi fatti con fosfato basico di calce, ossia con ossa calcinate, cui si dà la forma di una coppa, donde traggono il nome.

Per analogia di scopo, dicesi ancora *coppella*, nel linguaggio metallurgico, quella parte del forno in cui operasi la separazione dell'argento dal *piombo d'opera*, ma che si prepara, non più con polvere d'ossa, ma con ceneri ben lisciviate e poscia calcinate, oppure con marna e con miscela di marna e di argilla. Nell'uno e nell'altro caso, la coppella vuol essere essenzialmente un vaso di cavità poco profonda e poroso così, che il piombo, a misura che si ossida per l'azione dell'aria e del calore, sia assorbito dalle pareti di essa.

Poco ci resta ad aggiungere circa la fabbricazione delle coppelle pei saggi analitici, essendosene discorso diffusamente nell'articolo ARGENTO (SAGGIO DELLE LEGHE DELL'). Dobbiamo però far menzione delle coppelle piccolissime del Le Baillif, che da qualche tempo si usano pei saggi al cannello; esse non hanno che 8 millim. circa di diametro e 1 millim. di grossezza. Tali coppelle si compongono di parti uguali di caolino e di buona terra da pipe, e sono

Digitized by Google

utilissime per riconoscere le più tenui quantità di oro e d'argento che un minerale contenga.

In mancanza di tali piccole coppelle, si può intonacare con polvere d'ossa finissima una cavità emisferica fatta sul carbone.

Collas di Parigi, per ovviare alla troppa fragilità delle coppelle fabbricate col metodo comune, propose, non è guari, di sostituire al fosfato basico delle ossa il fosfato di calce idrato e gelatinoso, che egli ottiene in condizioni costanti d'idratazione e contenente a tal uopo 2 parti d'acqua per 1 p. di fosfato secco. Si ottiene in tal modo, dice il Collas, una pasta sufficientemente plastica, colla quale si possono modellare coppelle senza soccorso dello stampo e senza forte compressione. Tali coppelle modellate colle sole dita posseggono tale compattezza da potersi trasportare senza alcun timore di rottura. Esperimentate alla Zecca di Parigi, si mostrarono per nulla inferiori alle ordinarie quanto a permeabilità. Risultato che potevasi d'altronde prevedere, dappoichè il calore distruggendo l'idratazione del fosfato, la coppella del Collas acquista nel forno la porosità e la facoltà assorbente delle altre fatte col metodo comune.

Accenneremo ora ad alcune avvertenze da non trascurarsi nella fabbricazione delle coppelle pei bisogni metallurgici. Le principali condizioni che si ricercano in un calcare atto a fornire una buona coppella sono: 1° che sia il meno che si può attaccabile dal litargirio; 2° che s'imbeva pochissimo di piombo; 3° che non contenga veruna sostanza riduttrice, la quale nuocerebbe alla ossidazione; 4° finalmente, che contenga una dose d'acqua e d'argilla bastevole soltanto ad unire la materia, evitando, in una parola, la troppa plasticità e la troppa magrezza.

La prima condizione di non essere attaccabile dall'ossido di piombo dipende evidentemente dalla purezza del calcare; quanto più sarà argilloso, meno resisterà. I calcari che contengono dall'8 al 12 per 100 di argilla danno generalmente buoni risultati.

Perchè soddisfi alla condizione di non imbeversi di piombo, il calcare deve anzitutto essere compatto; quindi in ordine a tal qualità si può tener per norma il suo peso specifico, ma influisce inoltre su tal rapporto il grado di divisione delle particelle; è d'uopo quindi che si tenga conto ad un tempo di queste due circostanze, le quali potranno all'uopo compensarsi vicendevolmente.

A Freiberg si hanno buoni risultati con un calcare la cui densità è 2,70, e che si passa per un crivello, le cui maglie hanno $2^{mm},5$ d'apertura. Voglionsi, per ultimo, evitare tutti i calcari bituminosi, perchè promuoverebbero una riduzione parziale del litargirio.

COPPELLAZIONE (*chim. docim.*).— Operazione di origine assai remota, colla quale si mira essenzialmente ad isolare l'argento e l'oro allo stato di massima purezza; tal nome essa desume dai vasi in cui viene eseguita, che diconsi *coppelle*. Il principio fondamentale della coppellazione, in cui il piombo fa uffizio di intermediario indispensabile, è questo: che, mentre l'oro e l'argento fusi rimangono inalterati in contatto dell'aria; si ossidano, invece, più o meno prontamente, il piombo e gli altri metalli che possono trovarsi nella lega; oltre a ciò, l'ossido di piombo agisce in tali condizioni alla guisa di un fondente, e passando allo stato di perfetta fluidità discioglie gli altri ossidi metallici e seco li trascina, sia penetrando fra i pori della coppella, sia riversandosi fuori per un canale che vi si scava molte volte a bella posta.

La coppellazione si pratica o sopra grandi masse, ovvero sopra quantità piccolissime; nel primo caso costituisce un vero processo metallurgico, nel secondo è un'operazione delicata della chimica analitica, che richiede perciò molte cure ed una grande esattezza; identica, in ambo i casi, quanto al principio, differisce soltanto nella forma. I mezzi adoperati sono pure pressochè gli stessi nelle due circostanze, solo variano le proporzioni e lo scopo, giacchè nella prima si ha per oggetto di estrarre i metalli preziosi dalle leghe che si ottengono nel trattamento di certi minerali, mentre nella seconda si tratta per lo più di apprezzarne il grado di durezza.

Da quanto fu detto in ordine al fatto essenziale su cui si fonda la coppellazione chiaro apparisce come non il solo piombo, ma ben anche il bismuto potrebbe servire allo scopo, avvegnachè pur esso sia capace di ossidarsi alla temperatura del rosso chiaro, e di fornire un ossido fusibile in dette condizioni, e di sciogliere gli altri ossidi metallici con cui trovasi a contatto. È per conseguenza a semplice riguardo di economia se fassi uso comunemente del piombo invece del bismuto.

Nulla ci resta qui ad aggiungere in merito alla coppellazione, considerata quale mezzo analitico, avvegnachè siffatto tema sia stato ampiamente svolto nell'articolo ARGENTO (SAGGIO DELLE LEGHE). Diremo piuttosto di taluni particolari importantissimi riguardanti la coppellazione quale metodo metallurgico, particolari che formano come un complemento di quanto già si disse in proposito trattando dell'estrazione dell'argento dalle galene argentifere.

Caricasi la fornace avendo cura di poggiare il piombo sopra un letto di fieno o di paglia per non isformare la coppella; poi si abbassa la volta e si riscalda gradatamente in maniera che in capo a 12 o 18 ore tutto il piombo sia fuso. Vedesi allora sul bagno una grossa crosta di solfuri metallici misti di scorie; riscaldansi fortemente per decomporli, o per arrostimento, o per reazione, ed affine di separarne tutto il piombo a cui trovansi mescolati. In questo

Digitized by Google

momento del lavoro si svolgono densi fumi biancastri, i quali provengono essenzialmente dai solfati prodottisi mercè l'azione dell'aria sui solfuri. Di quando in quando si agita, e finalmente, dopo due o tre ore, levansi con un rastrello tutte le scorie rimaste infusibili, le quali diconsi *abzugs*. Allora si pone in azione il mantice, e presentasi una novella serie di fenomeni: i solfuri rimasti disciolti nel piombo unisconsi agli ossidi che si vanno successivamente formando, e ne risultano degli ossisolfuri a base di antimonio, di piombo, di rame e d'arsenico, i quali tutti, mercè la grande eccedenza dell'ossido di piombo, sono condotti a perfetta fluidità. Gli ossisolfuri, o *abstrichts*, sono dapprima neri e vischiosi, ma divengono poscia sempre più fluidi; levansi a misura che si vanno formando, avendo cura di dar loro una certa consistenza coll'aggiunta di un miscuglio di argilla e di carbone; quest'ultimo riduce una parte dell'ossido di piombo che contengono, e l'argilla saturando il rimanente, lo rende più pastoso, ed ha inoltre il vantaggio d'impedire l'azione corrosiva di tali *abstrichts* sui contorni della coppella. I fumi biancastri continuano ognora, ma scemano a poco a poco, ed a misura che diminuiscono i solfuri nel bagno e che gli ossisolfuri si vanno scolorando; finalmente dopo quattro, sei od otto ore dacchè si è cominciato a far agire il mantice, ottengonsi già i litargirii grezzi, che sono i primi indizii di depurazione del piombo. Questa depurazione però non è mai compiuta, perocchè rimane sempre nel bagno il rame, che è meno ossidabile del piombo, e che non si trovava allo stato di solfuro; inoltre in quasi tutti i litargirii si possono scoprire tracce di solfati risultanti dalla ossidazione dei solfuri, od anche talora dall'aggiunta di un poco di piombo impuro fatta durante l'operazione. Checchè ne sia della loro origine, quando il bagno ha tutta la purezza possibile, i fumi acquistano una tinta gialla, scemano notevolmente di quantità, e si distinguono facilmente nell'interno del forno che era prima oscuro per l'abbondanza e la densità dei vapori.

Il litargirio si forma gradatamente per l'azione della temperatura e dell'ossigeno dell'aria soffiata; soprannuota alla superficie del bagno in gocciole oleose, che riunisconsi le une alle altre, formando poi uno strato continuo di piccola grossezza, che il soffio ben diretto spinge da ogni parte cacciandolo sul dinanzi del forno, dove l'affinatore lo fa cadere, mediante uno scalpello tagliente o con una specie di sega facendo una intaccatura sull'orlo superiore della coppella e ad una tale profondità che non lasci colare che il litargirio senza la menoma parte di piombo; ed il fare tale apertura con la necessaria esattezza è una fra le maggiori difficoltà di quest'arte. Fa d'uopo d'un colpo d'occhio molto sicuro per avvedersi del momento in cui il piombo sta per uscire, e chiudere a tempo l'apertura. Si continua in tal maniera fino alla fine, lasciando dopo ciascun colamento che il litargirio si ammassi per qualche tempo, fino a che se ne abbia una quantità sufficiente per incominciare da capo.

Quando quasi tutto il piombo venne in tal guisa ossidato e raccolto, il metallo acquista grande bianchezza; il litargirio si forma più difficilmente; si inalza la temperatura e, da ultimo, quando più non rimangono che piccolissime quantità di tale metallo, sembra solitamente che si stacchi una specie di velo brillante da uno degli orli e che ritirandosi gradatamente lasci a nudo l'argento. Questo fenomeno è quello che dicesi *corruscazione*. Quando è avvenuto, si arresta l'afflusso dell'aria e si cessa dal riscaldare ed il lavoro può dirsi compiuto.

Torniamo ora ad alcune teoriche osservazioni relative ai litargirii.

Formano essi il prodotto più abbondante della coppellazione, ma possono avere aspetto e colore ben diversi, benchè provenienti da uno stesso momento dell'operazione. Sono, in vero, o in massa coerente a frattura cristallina e di color giallo vivace, oppure in pagliuzze incoerenti e di color rossigno.

Importa moltissimo che il raffinatore conosca le circostanze che tendono a produrre l'uno o l'altro di questi due diversi stati, avvegnachè in commercio si consideri quasi di nessun valore la prima specie.

Ecco quanto c'insegna la pratica su tale proposito: tutte le cause che possono produrre un troppo sollecito raffreddamento distruggono intieramente la tinta rossa e lo stato di aggregazione che le va unito; egli è per tale motivo che la superficie delle masse è sempre gialla. Talune coppelle troppo argillose producono in parte lo stesso effetto formando dei silicati di piombo. Nulla vi ha dunque di più facile che di ottenere il massimo di litargirii rossi, bastando farli colare gli uni sugli altri, conducendo i fili stalattiformi che producono in guisa che formino una figura quasi sferica, solida, che riunisca il massimo volume colla minore superficie: per tal modo la corteccia gialla acquista il minor possibile sviluppo. Oppure si può anche riceverli in un vaso di grosse pareti che mantiensi caldo molto a lungo, e che fa così le veci della corteccia nel caso precedente; si useranno, in ultimo, tutte le altre cautele che giovar possono alla lentezza del raffreddamento, come sarebbe l'ammucchiare gli uni sopra gli altri, l'evitare che vi cada sopra acqua fredda e simili.

Questa grande massa di litargirio vedesi screpolare da sè dopo un certo tempo; la massa si disunisce, la corteccia gialla staccasi da ogni parte in frammenti e il litargirio rosso cade e si sgretola in forma di squame. Questo curioso fenomeno è prodotto da una dilatazione generale della massa in se-

Digitized by Google

guito alla cristallizzazione del litargirio. Vediamo l'acqua ed il solfuro di stagno cagionare alla stessa guisa la rottura dei loro invogli nell'atto che assumono la forma cristallina.

La differenza fra l'interno e l'esterno, o, in altri termini, fra i litargirii rossi ed i gialli, non è solo il risultato di una cristallizzazione più o meno perfetta, ma pare non vi sia anche estranea la costituzione chimica. L'analisi ci mostra nei litargirii rossi l'esistenza del minio, e basta esaminarli col microscopio per tosto conoscere che esso è sparso per lo più nel protossido fuso in forma di piccole vene o screziature, delle quali avviva il colore.

Il litargirio rosso, inoltre, è sempre relativamente più puro che il giallo non sia. Ecco su tal proposito la media de' risultati di diversi saggi sulle due varietà di litargirio ottenuto, nel 1859, da Reich analizzando i litargirii di Freiberg:

	Litargirio rosso	Litargirio giallo
Ossido di piombo	98,17	97,81
» di rame	0,11	0,09
Perossido di ferro	0,08	0,13
Allumina	0,09	0,12
Acido arsenioso } » antimonico	0,36	0,47
» carbonico	0,74	0,62
Residuo insolubile	0,15	0,17
	99,80	99,40

Stante il loro poco valore, i litargirii gialli sono per lo più ridotti nelle officine nello stato di piombo metallico. A Freiberg si allettano gli operai nella produzione dei litargirii rossi con un premio di lire 0,50 per tonnellata. La separazione delle due specie è d'altronde facilissima, bastando a ciò il frangimento dei pani ed un conseguente burattamento; non passa a traverso le maglie del buratto che il litargirio rosso puro, poichè esso solo si disaggrega completamente.

COPROLITI (*chim. gen.*). — Piccoli arnioni di calce fosfata terrosa, d'un colore grigio-cenerognolo o grigio-nerastro, poco coerenti. Essi sono solubili negli acidi, e danno all'analisi della calce ed acido fosforico più o meno mescolati con sostanze eterogenee. Diamo qui alcune analisi di tali arnioncini di fosfato di calce terrosa.

Varietà prese a Fins, dipartimento dell'Allier
(analisi di Berthier).

Fosfato di calce	86,3
Carbonato di calce	11,76
Argilla	0,6
Carbone, acqua e perdita	1,4

Varietà prese al Capo-Havre
(analisi di Berthier).

Fosfato di calce	57,30
Carbonato di calce	7,60
Carbonato di magnesia	2,60
Argilla ferruginosa	25,30
Acqua	7,50
	100,30

Varietà grafitoide di Fins
(analisi di Berthier).

Grafite	17,00
Fosfato di calce	65
Quarzo con argilla	17
Acqua	1
	100,00

Due varietà raccolte a Suffolk in Inghilterra.

Acqua con materia organica	4,00	3,560
Sali solubili nell'acqua, cloruro di sodio e solfato di soda	traccie	traccie
Carbonato di calce	10,280	8,959
» di magnesia	traccie	traccie
Solfato di calce	»	0,611
Fosfato di calce	70,920	69,099
» di magnesia	traccie	traccie
Perfosfato di ferro	6,850	8,616
Fosfato di allumina	1,550	2,026
Ossido di manganese	traccie	traccie
Fluoruro di calce	0,608	0,804
Silice	5,792	6,309
	100,000	100,000
Acido fosforico	36,889	37,16

La sostanza organica poi contiene dell'azoto in copia tale da rappresentare 0,0254 per 100 del materiale totale.

I primi ad occuparsi dell'esame di tale materiale furono in Inghilterra il prof. Henslow, poi il dottor Buckland; vennero in seguito il sig. Way, il dottor Gilbert, il sig. Nesbit, che trovarono varii depositi di tale fosfato di calce nella contea di Suffolk. Un'altra varietà fu trovata che conteneva appena il 15,860 per 100 di fosfato di calce; in tutto il 12,009 di acido fosforico, e il 0,0286 per 100 d'azoto.

La mancanza del cloro e del fluorio rivela una origine organica di questi arnioncini fosfato-calcarei. Furono prime le varietà inglesi da Buchland riconosciute per escrementi fossili di pesci, rettili e mammiferi nel Yorkshire e nel Dorsetshire; poi in Francia da Berthier. Essi arnioni presentano il fosfato di calce delle ossa, non l'apatite inorganica. La forma, la disposizione in spirale, la presenza di ossicini nell'interno e puranco di denti, provano trattarsi real-

Digitized by Google

mente di escrementi fossili. Trovansi questi coproliti » a costituire con altri resti il suolo delle caverne ove abitarono per lungo tempo degli animali, » dentro strati rocciosi; così nel lias d'Inghilterra, nella creta bianca di Francia, negli schisti neri del cretaceo in Normandia, nel tufo chiamato *tun* nel nord della Francia, nel *bouc-bed* dell'infralias savoiardo, nell'infralias della Svevia, da Quenstedt chiamato cloaca svevica per l'abbondanza di coproliti.

L'agricoltura ha saputo trarre partito da questo materiale ricchissimo in fosfato di calce utilissimo alle piante. In Italia fu trovato un deposito di coproliti dal prof. Capellini nelle calcaree cretacee del Capo di Leuca in Terra d'Otranto. Ad enormi ammassi di coproliti si deve riferire l'origine del guano (*vedi* GUANO). Pare che la creta bianca terrosa sia anch'essa un materiale escrementizio (*vedi* CRETA).

COQUIMBITE (sin. *Copparosa bianca*) (*chim. min.*). — La coquimbite è un solfato di ferro idratato, simile alla copiapite, e si raccoglie nella provincia di Coquimbo, a poca distanza da Copiapo nel Chilì. Cristallizza in prismi esagonali, e si trova pure in masse granulari. Colore biancastro, giallo o bruno. Sapore astringente; durezza = 2,5; peso specifico = 2...2,1.

Analisi di Rose.

SO^3	43,55
Fe^2O^3	24,11
Al^2O^3	0,92
CaO	0,73
MgO	0,32
SiO^2	0,31
H^2O	30,10
	100,04

Giace la coquimbite in certe roccie feldispatiche, trachitiche, forse derivando dalla decomposizione di minerali solforati.

CORACITE (*chim. min.*). — Varietà della pechblenda (uranina), il cui tipo di composizione corrisponde alla combinazione del monossido di uranio col sesquiossido dello stesso metallo, analogo perciò al tipo della magnetite FeO, Fe^2O^3. La coracite diede ad un'analisi fatta dal Whitney il seguente risultato:

UO, U^2O^3	72,60
FeO	2,74
CaO	5,99
SiO^2	5,33
PbO	6,56
Al^2O^3	1,10
H^2O	5,68
	100,00

Si trova nella regione nord del Lago Superiore.

CORAIDE (*chim. gen.*). — Tessuto nero, che, fatto bollire con acqua, dà nascimento a gelatina.

CORALLINA OFFICINALIS (*chim. gen.*). — Piccola alga marina, che fu classificata fino da non molto fra i coralli, » che si usa in medicina come vermifugo. Bouvier, che ne fece l'analisi, vi riscontrò:

Carbonato di calce	61,6
» di magnesia	7,4
Solfato di calce	0,3
Cloruro di sodio	1,9
Ossido di ferro	0,2
Sostanza gelatinosa	6,6
Albumina	6,4

Acqua e probabilmente traccie di bromo e d'iodio.

CORALLINA o PEONINA (*chim. tossic.*). — Quel colore rosso particolare che si ottiene per l'azione dell'ammoniaca sull'acido rosolico (vedi nel vol. IV, pag. 75) fu reputato velenosissimo per breve tempo in conseguenza delle osservazioni e ricerche fatte su di esso da Bidard, Tardieu e Roussin. Dopo che Bidard pubblicò la notizia che lavori di vestimento colorati colla corallina producevano effetti perniciosi sulla pelle, Tardieu fece conoscere com'eragli avvenuto di esser chiamato a curare un giovane, ne' cui piedi erasi sviluppata un'eruzione vescicolosa, acutissima e molto dolorosa, dopo che aveva calzato un paio di calzette rosse, la quale eruzione si disegnava precisamente per la estensione stata coperta dalle calze. La pelle offesa appariva infiammata gravemente, di un rosso uniforme, con innumerevoli vescichette, che, in ispecie sotto la pianta del piede, si univano in più, formando bolle piene di un liquido suppurulento. In uno all'eruzione si associavano un malessere generale, febbre, male di capo e male di cuore. Guarì l'infermo col riposo e gli ammollienti esterni.

In altro giovane accadde l'ugual cosa, e il simile fu annunziato nei giornali di una signora americana; onde venne in sospetto che l'infermità fosse prodotta dalla materia colorante di cui erano tinte le calze, cioè dalla corallina o peonina, che appunto era stata adoperata per quella tinta.

Dapprima cercò se nelle calze si contenesse qualche sostanza tossica animale, e non ve ne riscontrò; poscia, unitosi col Roussin, estrasse insieme la materia colorante, la quale fu disciolta coll'alcole di 65 centesimali, e poscia fu sperimentata, in soluzione concentrata, injettandola sotto la pelle di una coscia di un cane, di un coniglio e di una ranocchia: gli effetti furono letali. Procuratasi in allora una certa quantità di corallina dallo scopritore, il Persoz, replicarono gli esperimenti, i quali risultarono non diversi dai precedenti, e ne conchiusero per l'assoluta velenosità.

Posteriormente Tardieu fece conoscere altri fatti che sarebbero stati a conferma di quelli a cui accen-

Digitized by Google

nammo, ed anzi fornì alcuni dati col mezzo dei quali discernere se un tessuto a filo od a maglia sia stato tinto di rosso colla *robbia*, o colla *cocciniglia*, o colla *muresside*, o col *cartamo*, o col *rosso di anilina*, o colla *corallina*; e siccome torna sempre utile sapere certe cognizioni di utilità pratica, così non vogliamo tralasciare di riferirli.

Una stoffa tinta colla *robbia* non è alterata dall'acqua contenente da 4 a 5 per 100 di acido cloridrico o di ammoniaca, e i liquidi non ne rimangono colorati.

Il *rosso di cocciniglia* tuffato in soluzione ammoniacale passa al viola, e tinge di un viola vivacissimo il liquido.

Il *rosso di muresside* imbianca rapidamente quando si bagna in soluzione di acido citrico.

Il *rosso di cartamo* è scolorito per intero allorchè si fa bollire in una soluzione di sapone diluita, cioè contenente $^1/_2$ per 100 di sapone.

Il *rosso di anilina* si scolora immediatamente in contatto dell'ammoniaca, ma il colore si riappalesa mediante un acido, ovvero eziandio per la semplice evaporazione dell'alcali. Svela traccie di arsenico nell'apparecchio di Marsh.

Il *rosso di corallina* non si discioglie nell'acqua fredda; cede un poco di colore alla bollente; si scolora in breve e totalmente nell'alcole in ebollizione. Gli alcali non ne modificano la tinta; gli acidi la precipitano in fiocchi giallognoli.

Landrin sorse poco dopo ad impugnare la verità delle conclusioni di Tardieu. Avendo istituite replicate prove sugli animali colla corallina di Persoz, non ottenne effetti nocivi; unito con altri tre sperimentatori, ed avendone ciascuno di essi trangugiato una certa quantità, non ne soffrirono sconcerti. Chevreul confermò quanto venne affermato di Landrin.

Guyot, con nuove indagini, aggiunse valore alle asserzioni di Landrin, dichiarando innocua la corallina, avendola sperimentata non solo in soluzione, ma fatta la prova di portare calze tinte colla medesima.

Landrin volle provare eziandio la corallina gialla, e trovò anche per essa che non possiede veruna azione venefica.

Da ciò che dedurne? Veramente non lo sappiamo. Forse la corallina a cui il Tardieu attribuì gli effetti venefici non era pura e conteneva qualche prodotto eterogeneo, commistole pel migliore effetto della tintura, o ingenerato nella formazione della sostanza stessa, e capace di effetto pernicioso? Lo ignoriamo affatto, e solo qualche nuovo accidente, se accadrà, e nuove disamine potranno diradare l'oscurità che annebbia fino al presente l'argomento.

CORALLINA (*farm.*). — Vi ha la bianca e la nera. La *corallina bianca* (*corallina officinalis*) è una piccola alga marina, che fu classificata fino da non molto tempo fra i coralli. Si compone di articolazioni sottili, della lunghezza di 2 a 4 centimetri, unite a ciuffetti simmetrici, disposte come le foglie bipennate. Quando sia fresca ha colore verdognolo; invecchiando si fa bianca. Possiede lieve odore salmastro. Fu adoperata come vermifugo, in dose di 1 a 2 grammi; al presente è quasi disusata.

La *corallina nera*, *corallina di Corsica*, *elminthocorton*, *muscus marinus*, è una produzione marina, di colore bruno, cartilaginosa, formata di fili inframmisti di materie terrose e di piccole conchiglie, con odore salmastro, sgradevole, sapore salato e nauseoso. Consta di non meno di venti sostanze diverse, che sono alghe e polipai, fra cui predomina il *fucus elminthocorton*.

Se ne fa raccolta raschiando gli scogli e le roccie marittime, specialmente in Corsica, Sardegna e Sicilia, e prima di smerciarla si pulisce, scuotendola, della terra e delle conchiglie. Contiene dell'iodio fra i suoi componenti.

È un vermifugo usitatissimo pei fanciulli, in dose di 5 a 25 grammi, in decotto. Si dà anche in polvere (dose da 1 a 10 gr.), in gelatina od in sciloppo.

CORALLO (*chim. gen.*). — Il corallo consta principalmente di carbonato di calce con quantità variabili di carbonato di magnesia e di materia organica, e tenui proporzioni di fosfato, solfato e fluoruro di calcio, di cloruri alcalini, di ossido di ferro e silice. Silliman trovò che il corallo giovane non conteneva che 1 per 100 di carbonato di magnesia, mentre l'invecchiato e duro ne aveva fino a 38,07 per 100. Un'altra roccia, che resultava dall'agglomerazione di frammenti di corallo, fornì 5,29 per 100 del detto carbonato. Vuolsi che la esistenza nel corallo di questo sale derivi da ciò, che il corallo originario, stando immerso nell'acqua marina, reagisce per doppia scomposizione tra il suo carbonato calcare ed i sali magnesiaci dell'acqua circostante; e ciò gioverebbe a renderlo più duro.

Silliman il giovane riscontrò in molti scogli formati da coralli da 2,11 a 9,43 per 100 di sostanza organica, tolta la quale, il residuo minerale constava di 97 a 99 di carbonato di calce, con silice solubile, calce combinata probabilmente con silice, carbonato di magnesia e gli altri componenti mentovati di sopra.

Trommsdorff ne esaminò il principio colorante rosso, e verificò che non è sesquiossido di ferro, ma una resina la quale si discioglie nell'essenza di trementina, col mezzo della quale si può estrarre. Estrattala, si dimostra eziandio solubile nell'alcole e nell'etere; ma è insolubile nella potassa caustica. Vauquelin ricavò da una madrepora rossa una materia del detto colore che gli alcali facevano volgere al viola.

Digitized by Google

Sembra poi che la sostanza da cui sono formati gli steli dei polipi sia chitina e conchiolina.

Forchhammer trovò 2,13 per 100 di carbonato di magnesia nel *corallium nobile*, e 6,32 nell'*Isis hyppurites*. Stratingh e Fyfe scopersero tracce d'iodio nel *corallium rubrum* e nella *madrepora oculata*.

Vogel trovò nel corallo rosso:

Acido carbonico	27,5
Calce	50,5
Magnesia	3,0
Sesquiossido di ferro	10
Acqua	50
Residui di animali	5
Solfato di calce	5
Cloruro di sodio	traccie

Merat-Guillot trovò nei diversi coralli quanto segue:

	Corallo rosso	Corallo bianco	Corallo articolato
Carbonato di calce	53,50	50,00	49,00
Materia organica	0,50	1,50	7,50
Acqua e perdita	46,00	48,50	43,50
	100,00	100,00	100,00

CORDIERITE (sinon. *Dicroite*, *Iolite*, *Péliom*, *Steinheilite*, *Saffiro d'acqua*) (*chim. min.*). — Cristallizza nel sistema trimetrico, in forme prismatiche, talora voluminose, con la sfaldatura più facile parallela alle seconde faccie laterali. Vi si notano frequenti geminazioni di due o tre cristalli, secondo le faccie M del prisma primitivo. M : M = 119°,10'. Durezza = 7....7,5; peso specif. = 2,597...2,61. Colore azzurrognolo, azzurro, verdognolo per riflessione; bianchiccio, bruno, giallognolo per trasparenza. Il dicroismo è molto pronunziato in alcuni suoi cristalli, osservati secondo differenti direzioni. Fonde difficilmente al cannello, ed è difficilmente attaccata dagli acidi. Nel tubo chiuso svolge un poco di acqua.

I. *Analisi della cordierite di Bodemnais*, per Stromeyer. II. *Varietà orientale* (*Saffiro di acqua*), per Gmelin. III. *Varietà di Finlandia* (*Steinheilite*), per Schütz.

	I.	II.	III.
Silice	48,35	43,6	49,69
Allumina	31,70	37,6	31,40
Ossido ferrico	9,24	5,2	7,11
Magnesia	10,16	9,7	11,38
Ossido di manganese	0,33	—	0,30
Calce	—	3,1	—
Perdite al fuoco	0,59	1,0	1,93
	100,37	100,2	101,81

Le varietà diafane e ben colorate si lavorano come gemme. A Bodemnais le masse cristalline di cordierite accompagnano la pirrotina, l'oligoclasio, il quarzo, la mica e il feldispato. La steinheilite deriva dalle miniere di rame di Orijärfvi in Finlandia. Lo zaffiro di acqua si trova fluitato nei ruscelli del Ceylan. Decomponendosi dà luogo ad una serie di varietà e di pseudomorfosi notevolmente istruttive.

CORIAMIRTINA (*chim. gen.*). — Principio immediato che si trova nelle foglie, nei frutti e nei giovani rami della *coriaria myrtifolia*, e che fu scoperto da Ribau, il quale ne fece uno studio accurato.

I giovani germogli della pianta la contengono in copia maggiore che le altre parti, sebbene la proporzione sia piccolissima: la quantità va poi diminuendo colla stagione, poichè nell'autunno non se ne può estrarre quasi più.

Si prepara nel modo seguente. Si prendono i giovani rami di 40 a 60 centim. di lunghezza, recisi nel mese di maggio, e si fanno schiacciare sotto macina, e poi si spremono in torchio per estrarne il sugo; questo si tratta col sotto-acetato di piombo, si feltra, e si libera dall'eccedenza del piombo valendosi dell'idrogeno solforato. Ciò eseguito, si pone il liquido a svaporare in bagno maria fino a consistenza sciloppo sa, e si agita più volte con etere, il quale discioglie la coriamirtina che abbandona nello svaporare. Per tal modo è in cristalli lievemente colorati di bruno, che si mettono a sgocciolare su mattone, indi si fanno sciogliere nell'alcole bollente, d'onde cristallizzano per raffreddamento. Bastano una o due cristallizzazioni perchè si abbia scolorita e pura.

Da 100 chil. della pianta si ottengono da 25 a 40 chil. di sugo, a seconda che la stagione sia favorevole o no; per precipitare il sugo occorrono da 7 a 9 litri di sotto-acetato di piombo, e se ne ritrae da 8 a 9 grammi di coriamirtina grezza, col mezzo dell'etere. Ribau non ne ricavò che 87 gr. di pura da 1200 chil. di ramoscelli.

La coriamirtina è una sostanza bianca, cristallizzabile in prismi clinorombici, modificati sugli spigoli della base, nella faccia b^1:

$$mm = 98°40'; \; b^1b^1 = 61°4'; \; pb^1 = 39°45'.$$

Non ha odore; possiede sapore amaro, ed è anidra. Si fonde a 220° in un liquido incoloro, il quale nel raffreddare si rapprende in massa cristallina; tenuta in fusione per qualche tempo, imbrunisce. È poco solubile nell'acqua, ma si scioglie benissimo nell'alcole bollente e nell'etere. 100 parti di acqua a 22° ne disciolgono 1 p., 44; 100 di alcole alla detta temperatura ne sciolgono 2,0 parti.

In soluzione alcalina devia a dritta il piano di polarizzazione della luce, ed il suo potere rotatorio è

Digitized by Google

espresso da $[a]j = +24^{\circ},5$ per una grossezza di 100 millimetri, ed alla temperatura di 20°.

È una sostanza neutra che non satura gli acidi, non precipita col bicloruro di platino nè coll'acido fosfomolibdico. Non contiene azoto; la sinaptasia non la sdoppia. Ribau nel suo primo lavoro l'aveva classificata fra i glucosidi, annunziando che col mezzo degli acidi minerali diluiti si sdoppiava in glucoso ed in una materia resinosa, in fiocchi di un bianco sporco, a cui aveva dato il nome di *coriamiretina*; posteriormente modificò tale opinione, dopo avere approfondito l'argomento con nuove esperienze.

Analizzandola fu condotto a stabilirne la formola in $C^{30}H^{36}O^{10}$, quantunque i numeri trovati pel carbonio e l'idrogeno facessero propendere ad altra formola, cioè $C^{29}H^{36}O^{10}$, in cui è un atomo in meno di carbonio.

Azione del bromo e del cloro sulla coriamirtina. Bibromocoriamirtina. — Quando si stilla a goccia a goccia del bromo nell'alcole freddo in cui sia stemperata della coriamirtina, finchè il liquido abbia assunto un giallo permanente, si ha una poltiglia che si getta su feltro, si lava con acqua fredda per toglierne l'acido bromidrico, indi si scioglie nell'alcole bollente. L'alcole nel raffreddare depone la *coriamirtina bibromata* in begli aghetti anidri, poco solubili nell'acqua fredda, solubilissimi nell'alcole bollente, e della formola $C^{30}H^{34}Br^{2}O^{10}$.

Per ottenere il derivato corrispondente col cloro, si fa passare una corrente di cloro in una mescolanza di coriamirtina e di acqua. Se ne ha un prodotto cristallizzato, il quale risulta di più composti clorati, isomorfi fra di loro, che non fu possibile di separare per via di cristallizzazioni replicate.

Azione degli acidi sulla coriamirtina. — L'acido solforico concentrato la discioglie e la annerisce. L'acido nitrico fumante dà nascimento ad un prodotto nitrato, amorfo e che deflagra quando si scalda. Per prepararlo si stempera la coriamirtina polverizzata, e posta entro mortajo, nell'acido nitrico, aggiuntole a goccia a goccia, poi si versa la mescolanza liquida in gran copia d'acqua: si forma un precipitato bianco, che indi si lava coll'acqua fredda.

L'acido cloridrico secco e gasoso non agisce sulla coriamirtina, neppure a 100°; ma in soluzione acquosa e diluita, operando a 100°, la scompone, e ne fornisce almeno tre prodotti, cioè una materia gialla, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere; una soluzione gialla, che riduce il tartarato cupro-potassico (non per materia zuccherina) e che contiene due sostanze solubili nell'acqua e nell'alcole, una insolubile nell'etere, di aspetto resinoso, amorfa.

L'acido iodidrico concentrato o fumante produce una reazione singolare e caratteristica per la coriamirtina, tanto che può valere di mezzo squisito per cercarla. Se adunque si tratta col detto acido a freddo, comincia una riduzione dell'iodio ma lenta; scaldando poi fino a 100°, la riduzione è rapidissima e si depone moltissimo iodio libero, mentre s'ingenera anche un corpo nero e molle che si depone. Si decanta il liquido sovrastante che contiene l'iodio libero e l'acido iodidrico eccedente, si lava con acqua fredda il corpo nero e molle, indi si fa disciogliere nell'alcole assoluto. Se in allora si aggiungono alla soluzione alcolica alcune gocciole di soda caustica concentrata, se ne ha un magnifico colore rosso porpora intenso, che per la sua ricchezza somiglia alla soluzione alcolica di fucsina. È un colore che si conserva inalterato, finchè non s'aggiunge dell'acqua, che lo distrugge.

È una reazione che si manifesta anche con meno di 1 milligr. di coriamirtina. Ma qualora si trattasse di quantità tanto esigua, si dovrebbe operare con particolare precauzione, cioè si collocherebbe la particella di materia in cassulina e si bagnerebbe con qualche gocciola di acido iodidrico fumante, scaldando al bagno maria fino a sviluppare la prima reazione (cioè la riduzione dell'iodio e la formazione del corpo nero) ed a scacciare l'acido eccedente. Dopo ciò non si avrebbe che a stillare qualche gocciola di alcole e di soda caustica per osservare il coloramento speciale già mentovato.

Coll'acido acetico anidro la coriamirtina si combina direttamente, senza eliminazione di acqua, purchè siano scaldati insieme a 140°, in recipiente chiuso, per un'ora all'incirca. Si getta il prodotto nell'acqua per toglierne l'eccedenza dell'acido acetico, con che il prodotto da molle che era si fa polveroso in seno del liquido. Si lava con acqua fredda sino a cessazione di qualsivoglia acidità e si scioglie nell'alcole, d'onde si riprecipita coll'acqua. Si secca a 100°, e nel vuoto, e quando è pienamente disidratata apparisce trasparente, quasi incolora, e fragile; è amarissima, fusibile al di sotto di 100°, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole. La sua formola grezza corrisponde a $C^{42}H^{54}O^{10}$, che è di una coriamirtina essacetica, combinata con acqua, per cui deve essere rappresentata con

$$C^{30}H^{30}(C^{2}H^{3}O^{2})^{6}O^{10} + 3H^{2}O.$$

Anche l'acido acetico cristallizzabile reagisce colla coriamirtina, e fornisce un composto somigliante.

Azione delle basi. — Le basi attaccano per lo più la coriamirtina, quando vi concorra l'acqua: colla potassa e colla soda se ne hanno composti bruni; ma se le basi sono meno potenti, quali la barita e la calce, in allora essa si appropria 5 molecole di acqua, e dà nascimento ad un acido il quale rimane combinato colla base medesima.

Digitized by Google

Per preparare tali combinazioni si scalda la coriamirtina a 100° con acqua e barita o calce in eccedenza, preferendo di operare entro recipiente pieno d'idrogeno. A termine di due ore la reazione suol essere finita. Si toglie l'eccesso della base col mezzo di una eccedenza di acido carbonico, e si scalda lungamente affine di decomporre il bicarbonato baritico o calcico che si suole formare. Si feltra, si svapora il feltrato a bagno maria, e se ne ha una massa friabile, di colore giallo, che si lava con etere, affine di separare la coriamirtina non trasformata.

Il sale baritico ha la formola $C^{30}H^{46}\overset{\prime\prime}{Ba}O^{16}$, ed il calcico $C^{30}H^{46}\overset{\prime\prime}{Ca}O^{16}$, e derivano dall'associazione integrale della coriamirtina, dell'ossido metallico e dell'acqua.

Sono igrometrici, solubilissimi nell'acqua, poco solubili nell'alcole freddo, insolubili nell'etere. Non posseggono il sapore amaro della coriamirtina libera. Trattandoli, l'uno coll'acido solforico e l'altro coll'ossalico, se ne ha l'acido libero, il quale, svaporando il liquido, rimane coll'aspetto di una massa amorfa. Esso in soluzione acquosa decompone con effervescenza i carbonati.

L'ossido di piombo reagisce pure colla coriamirtina, concorrendovi l'acqua, ed in recipiente chiuso. Dopo 50 ore di scaldamento a 100°, se ne ha un sale di piombo, solubile nell'acqua, e che possiede, quando è secco, le proprietà dei sali corrispondenti di barita e di calce.

CORIANDOLO (*chim. gen.*). — Sono i frutti del *coriandrum sativum*, detti impropriamente semi. Sono grossi come i grani del pepe, globosi, di colore giallastro; freschi esalano un odore che somiglia a quello delle cimici, ma nel seccare lo mutano in aromatico e gradevole. Si usa come condimento e per certi liquori, ed anche in medicina, avendo qualità stomatiche, carminative ed eccitanti. Nell'Algeria lo mescolano col pepe ed il sale per coprire le carni da conservare. Trommsdorff li analizzò e vi riscontrò:

Olio volatile	0,47
Stearina	6,00
Eleina	7,00
Estratto colorato e contenente malato potassico	4,00
Mucilagine con estrattivo azotato, sali di calce ad acido vegetale ed acido tannico che inverdisce i sali di ferro	7,50
Fibrina	65,20
Acqua	9,72
	99,89

CORIANDOLO (ESSENZA DI) (*chim. gen.*). — I frutti o grani del coriandolo (*coriandrum sativum*) contengono 0,37 per 100 di un'essenza, insieme con materie grasse ed estrattive, la quale è un misto di più olii volatili, e che non si dimostra sempre di composizione costante. Si ha un olio volatile ossigenato, ed altro meno volatile, che contiene poco ossigeno o nulla.

Per estrarre l'essenza si acciaccano i frutti e si distillano con acqua, su cui sale a galleggiare. È incolora o di un giallo pallido e di sapore aromatico; nell'odore somiglia ai frutti stessi, tranne che è più delicata; fiutandola da lontano, e diffusa in modo che non sia concentrata, fa ricordare la fragranza dei fiori d'arancio. Trommsdorff, che primo la esaminò, ne determinò il peso specifico in 0,859; Kawalier, posteriormente, in 0,871 a 14°.

Si mesce agevolmente coll'alcole, l'etere, gli olii fissi e volatili. Trattata coll'iodio, reagisce con violenza e scoppia. Dall'acido nitrico è aggredita con iscaldamento e formazione di un prodotto resinoso; dall'acido solforico è trasformata in un liquido bruno rossigno, che si carbonizza scaldandolo.

L'essenza grezza comincia a bollire a 150°, alla quale temperatura passa un olio volatile, la cui formola sarebbe $C^{10}H^{18}O$. Passato il primo olio, il termometro sale, e distilla un olio meno volatile, la cui composizione sarebbe rappresentata, stando al Kawalier, da $C^{40}H^{33}O$ (vecchia notazione), ovvero, nella moderna, da $C^{40}H^{66}O$, o piuttosto da

$$C^{40}H^{66}O=(C^{10}H^{16})^4H^2O.$$

L'olio più volatile e più ossigenato, quando si distilli sull'acido fosforico anidro, perde gli elementi di una molecola d'acqua e si converte in un idrocarburo che è isomero coll'essenza di trementina $C^{10}H^{16}$.

Quando si satura l'essenza di coriandolo, tenendo bassa la temperatura, con acido cloridrico gasoso, s'ingenera un cloridrato liquido, di stabilità sufficiente, e che può essere purificato lavandolo con una liscivia allungata di soda, e che poi si dissecca sul cloruro di calcio. La sua composizione, stando al Kawalier, risponderebbe alla formola

$$(C^{10}H^{16},ClH)^4H^2O.$$

CORIARIA MYRTIFOLIA (*chim. tox.*). — La coriaria myrtifolia o sommacco contiene un glucoside, la coriamirtina, che possiede qualità venefiche, e produce convulsioni, come fa l'uso della pianta d'onde si estrae.

Gli effetti della coriamirtina sono gravissimi: 2 decigrammi somministrati ad un grosso cane, e rivomitati immediatamente per buona parte, cagionarono convulsioni orribili a termine di 20 minuti, e la morte dopo un'ora e 15 minuti. Pei conigli basta-

Digitized by Google

rono 8 centigrammi, e 2 centigr. per iniezione sottocutanea uccisero un coniglio in 25 minuti.

I fenomeni principali dell'avvelenamento sono: forti scosse del capo che si trasfondono a tutti i membri; convulsioni cloniche e tetaniche che si manifestano ad intervalli; contrazioni delle pupille, trismi, schiuma alla bocca, con soccombimento per ispossatezza nervosa ed asfissia.

Le lesioni cadaveriche più importanti furono: i vasi ingorgati di sangue bruno e coagulato nel cuore destro e nel sinistro, nell'arteria polmonare e nella vena cava inferiore; macchie brune nei polmoni; iniezione delle meningi. In breve si manifestò la rigidità cadaverica. La coriamirtina non irrita la mucosa intestinale e non distrugge la contrattilità muscolare.

CORIARIA MYRTIFOLIA (*chim. tecn.* e *farm.*). *Vedi* SOMMACCO.

CORIARINA (*chim. gen.*). — Peschier avrebbe trovata una sostanza cristallina, igroscopica, che inazzurra la carta arrossata di tornasole, non contiene azoto, trattando le foglie della *coriaria myrtifolia* colla magnesia e coll'alcole, alla quale diede il nome di *coriarina*. Stando al detto chimico, non possederebbe azione venefica, e perciò sarebbe diversa dalla coriamirtina.

CORIDALINA, $C^{18}H^{19}AzO^{4}$ (*chim. gen.*). — Alcaloide scoperto da Wackenroder nel 1826, e che fu poi studiato da Peschier, Winckler, Ruickholdt, Müller e infine da Wicke, da cui abbiamo i dati più recenti per la sua estrazione e circa le sue proprietà.

Per prepararla si pigliano le radici della *aristolochia cava*, della *corydalis bulbosa* e della *corydalis fabacea*, e si contundono con 6 volte il loro peso di acqua, inacidita lievemente coll'acido solforico e intiepidita a 50°: si decanta e si ripete due volte la stessa operazione. Se ne ha un liquido verde cupo, a cui si aggiunge dell'acetato di piombo finchè si formi del precipitato. Si feltra e si tratta con acido solforico affine di escludere l'eccesso del piombo; e il liquido acido che ne rimane si tratta con fosfotunstato di soda (che si ottiene dal metatunstato grezzo e il fosfato di soda) finchè non si formi più precipitato col mezzo degli acidi.

Occorre che il liquido conservi la reazione acida; si decanta dalla posatura di fiocchi bianco-giallognoli, la quale si lava con acqua, si spreme e si decompone a caldo con carbonato di calce in fina polvere, stemperato nell'acqua. Se ne ha una massa pastosa, che si secca nel bagno maria, indi si esaurisce con alcole, seguitando finchè il lavacro alcolico non dia più intorbidamento colla tintura di noce di galla. Si distillano i liquidi alcolici in bagno maria, con che si ha un residuo che si addensa, e d'onde cristallizza, a capo di ventiquattr'ore, la parte maggiore dell'alcaloide, in prismi associati a stella. Si separa dall'acqua madre, che si riconcentra per ottenerne anche qualche cristallo, ma che in ultimo non fornisce se non una materia resinosa. In allora si svapora a secco la detta acqua madre, si riprende con acido acetico debole, si precipita con acetato di piombo e si toglie l'eccesso del metallo valendosi dell'acido solfidrico, e si precipita col carbonato di soda. La posatura quando è lavata, spremuta e seccata fornisce nuovi cristalli trattandola con alcole.

Si può anche procedere per altra via: si esauriscono le radici con alcole bollente; si ricupera questo per distillazione; si ripiglia il residuo con acido acetico debole e se ne ha un estratto verde cupo, che si purifica con acetato di piombo; si toglie con acido solfidrico l'eccedenza del metallo; si precipita col solfotunstato di soda, e si continua come fu esposto di sopra.

La coridalina grezza è indi purificata, facendola ridisciogliere e ricristallizzare dall'alcole a cui sia aggiunto un poco di etere.

La coridalina, allorquando cristallizza da una soluzione concentrata, è in prismi corti; quando da una soluzione allungata, in aghetti sottili. Si scioglie nell'alcole, nell'etere, nel cloroformio, nell'alcole amilico, nel solfuro di carbonio, nella benzina e nell'essenza di trementina. Se fu precipitata col mezzo dell'ammoniaca da uno de' suoi sali, e si dibatte il liquido con etere, essa vi si discioglie in copia maggiore che non quando è cristallizzata. Se pura, non si scioglie che scarsamente nell'alcole; se associata alla resina, in allora vi si discioglie in copia maggiore. È insolubile nell'acqua, e non fusibile sotto l'acqua bollente. La soluzione alcolica reagisce alcalinamente; diluita con acqua, depone l'alcaloide in aghetti fini, microscopici.

Tenendola a temperatura di 130° si fonde, ed ingiallisce allorchè si tiene lungo tempo fra 110° e 120°. Dopo che sia fusa, lasciandola raffreddare, si rapprende in una massa amorfa e resinosa, di un bel colore rosso bruno, e che, osservata con lente, appare di tessitura cristallina. Portandola a temperatura di 180° si decompone, svolgendo de' vapori empireumatici, e lasciando una materia carbonosa, di colore rosso bruno. Su lamina di platino, scaldata con lampada a spirito, si fonde, si accende e arde facilmente con fiamma splendente.

Ha poco sapore; ma sciolta nell'alcole e negli alcali sa di amaro. Dalla soluzione alcolica il tannino la precipita in fiocchi; il solfocianuro di potassio in un precipitato bianco e cristallino, insolubile nell'alcali. Salificata da un acido e trattata con un alcali od un carbonato alcalino, fornisce un precipitato solubile nella soda caustica in eccesso: il bicloruro di mercurio e l'ioduro di potassio formano con essa de' precipitati bianchi, solubili in un'eccedenza di acqua. L'ioduro di mercurio sciolto nell'ioduro di

Google

potassio, versato in qualche soluzione di essa, v'ingenera un precipitato di un bianco giallo pallido, insolubile nell'acqua. L'acqua iodata produce colle dette soluzioni un precipitato bruno e denso; il picrato di soda un precipitato giallo e cristallino, solubile in molt'acqua; il cromato di potassa un precipitato giallo, solubile pure in molt'acqua; il metatunstato di soda un precipitato bianco e fioccoso, insolubile nell'acqua; il cloruro d'oro e quelli di platino de' precipitati gialli e cristallini.

Il precipitato platinico è solubile in una eccedenza d'acqua, d'onde col tempo si depone di nuovo cristallizzato.

L'acido solforico concentrato forma colla coridalina una soluzione scolorita, che gli ossidanti, come il bicromato di potassa, colorano di giallo; l'acido nitrico la scioglie con tinta di giallo d'oro, e svaporando lascia una massa agglutinata di un rosso bruno.

È anidra. L'analisi condusse il Wicke alla formola $C^{18}H^{19}AzO^4$; formola discorde da quella che il Doebereiner aveva desunta dall'analisi da lui istituita, $C^{17}H^{21}AzO^5$; ma è da avvertire che la coridalina, quale si conseguiva prima delle indagini del Wicke, era manifestamente impura.

Sali di coridalina. — Sono solubili, cristallizzabili, e danno origine a varie reazioni quando sono esplorati, e di cui accennammo di sopra.

Cloridrato, $C^{18}H^{19}AzO^4,HCl,5H^2O$. — Si prepara sciogliendo la coridalina nel solfuro di carbonio, poscia dibattendo con acido cloridrico. Cristallizza in agglomerati di aghetti d'un bianco splendente; tenuti per due giorni sotto campana, con acido solforico, perde l'acqua combinata. È solubilissimo nell'acqua, e più a caldo che a freddo.

Il cloridrato anidro si forma collo sciogliere l'alcaloide nell'acido cloridrico bollente, e svaporando fino a cristallizzazione. È in aghetti, di un bianco splendente, solubili nell'alcole, e meno solubili nell'acqua che non sia il sale idratato. Scaldato per qualche tempo a 100° piglia una tinta giallognola, poscia diventa più cupo; si carbonizza a 140°.

Cloridrato di coridalina e di platino,

$$(C^{18}H^{19}AzO^4,HCl)^2PtCl^4.$$

È un precipitato in cristalli microscopici gialli, solubili in molt'acqua. A 110° si colora in giallo cupo; a 140° si decompone.

Bisolfato di coridalina, $C^{18}H^{19}AzO^4,H^2SO^4$. — Si forma quando si fa agire l'acido solforico diluito e caldo sull'alcaloide. Cristallizza in aghetti prismatici, sottili, di un bianco splendente, poco solubili tanto nell'acqua fredda o bollente, quanto nell'alcole. A 110° si colora di giallo; imbrunisce a temperatura più elevata; si fonde a 180° in una materia resinosa, colore di zafferano, con isviluppo di vapori empireumatici.

Acetato di coridalina. — È in fini aghetti cristallini.

Ossalato di coridalina. — È in prismi larghi e brevi.

Etilo-coridalina, $C^{18}H^{18}(C^2H^5)AzO^4$. — Si ottiene dall'ioduro di etilo-coridalina allorché si fa digerire coll'ossido di argento precipitato di recente: la reazione succede lenta a freddo e più rapida a caldo. È solubile nell'acqua; di reazione alcalina, e scaldata coll'ioduro di etilo riproduce l'ioduro di etilo-coridalina.

Ioduro di etilo-coridalina, $(C^{18}H^{18}(C^2H^5)AzO^4)I$. — A temperatura ordinaria la coridalina si combina coll'ioduro di etilo; a 50°, in recipiente chiuso, s'ingenera un liquido di colore giallo dorato, che depone de' cristalli nel raffreddare.

Il composto ottenuto è in prismi di un giallo rossigno, inalterabili a 180°, e che si carbonizzano crescendo il calore fino a 200°, senza che frattanto soggiacciano a fusione. È poco solubile nell'acqua, più solubile nell'alcole, formando soluzioni di un giallo dorato. La soda caustica induce un precipitato nella soluzione acquosa.

Il *cloruro di etilo-coridalina e di platino*,

$$(C^{18}H^{18}[C^2H^5]AzO^4,HCl)^2,PtCl^4,$$

è un precipitato di un giallo sporco.

CORINDONE (sin. *Zaffiro*, *Rubino*, *Telesia*, *Topazio orientale*, *Smeraldo orientale*, *Ametista orientale*, *Allumina pura*; var. *Armofane smeriglio*) (*chim. min.*). — L'allumina pura e cristallizzata del regno minerale si presenta con distinte varietà, comprese nella generica denominazione di *corindone*, ed è la base delle gemme più ricercate e preziose dopo il diamante (*vedi* ALLUMINA *ed* AMETISTA ORIENTALE).

È il sesquiossido anidro e cristallino di alluminio, isomorfo coi sesquiossidi dei metalli isoatomici, ferro, cromo e manganese. La forma primitiva dei cristalli di corindone è un romboedro, il quale differisce solo di pochi minuti di grado dal romboedro primitivo del sesquiossido minerale di ferro, denominato *oligisto*.

Corindone — Al^2O^3 — R : R = 86°,4'

Oligisto — Fe^2O^3 — R : R = 86°,10'.

Secondo che offresi in cristalli limpidi e riccamente colorati, o in cristalli ben definiti ma grigiastri ed appena translucidi, donde il passaggio a masse irregolari laminose, con facili sfaldature, ovvero a masse granulari ed arenacee, si hanno i tre tipi seguenti della specie corindone: 1° **telesia**, tipo delle gemme preziose a base di allumina pura; 2° **armofane** o **spato adamantino**, tipo delle varietà laminose, talvolta rappresentato da grossi e regolari cristalli; 3° **smeriglio**, cui si riferiscono le varietà

Digitized by Google

arenacee, in masse granulari, rese impure dal miscuglio con altre sostanze litoidee.

Delle *telesie* sarà dato qualche cenno all'articolo Gemme; dello *smeriglio* si indicheranno le proprietà e le applicazioni nell'articolo relativo. Nei cristalli di *armofane* prevale la forma del prisma esagonale con alcune modificazioni.

Rappresenta il corindone il nono grado di durezza nella scala di Mohs; vale a dire è il più duro dei minerali conosciuti dopo il diamante. Peso specifico = 3,90....4,16. Sfaldatura basale e romboedrica. Lucentezza vitrea, colore variabile nelle diverse varietà, ordinariamente grigio, biancastro o cenerino. Trasparente o translucido. Inalterabile al cannello, disciogliesi lentamente nella perla di borace o di sale di fosforo, e produce un vetro chiaro e limpido, il quale è talora colorato leggermente dall'ossido di ferro. Il minerale finamente polverizzato ed a lungo scaldato in una soluzione di cobalto dà un bel colore azzurro. Non è attaccato dagli acidi, ma si converte in un composto solubile mercè la fusione col bisolfato di potassa e di soda. I cristalli di corindone, confricati, acquistano l'elettricità vitrea, la cui tensione, negli esemplari politi, dura moltissimo tempo.

Dalla Cina, dalle coste del Malabar, dal Thibet, dagli Urali provengono cristalli di armofane spesso regolari e voluminosi. Nelle dolomiti saccaroidi del San Gottardo, presso Campolongo, in Valle Levantina, si trovano corindoni rosei, giallastri, grigi, insieme alle tormaline e ad altri minerali cristallizzati. A Mosso in Piemonte il corindone assume forme prismatiche esagonali, ovvero si presenta in masse amorfe, impegnate in una roccia compatta di origine feldispatica.

CORNEA (*chim. gen.*). — La cornea è composta di tessuto che fatto bollire nell'acqua ingenera della gelatina. È solubile nell'acido cloridrico. Quando si tratta con acido acetico, dapprima si contrae, indi vi si discioglie compiutamente, e la soluzione è precipitata dalla potassa e dal ferrocianuro di potassio. È col mezzo di questa reazione che si può distinguere facilmente dalla sclerotica.

CORNEA SOSTANZA, EPIDERMOSA (*chim. gen.*). — È quella sostanza particolare di cui sono formati i corni, le unghie, gli artigli, i capelli, le penne degli uccelli, la lana, la seta, le squamme dei pesci, l'epidermide degli animali. L'epitelio e quella parte di fibrina la quale non è solubile nell'acqua acidulata con un mezzo millesimo di acido cloridrico, hanno molta somiglianza con essa, per composizione e proprietà.

Contiene meno di carbonio e più di azoto e di solfo che non ne siano nelle sostanze albuminoidi, e quando s'incenerisce lascia 1 per 100 all'incirca di residuo fisso di materie minerali. Per ottenerla pura al possibile, si deve ridurre in parti minutissime e trattarla successivamente coll'alcole bollente e l'etere, i quali le sottraggono i corpi grassi insieme colla parte maggiore dei sali e delle materie estranee; sebbene non per questo rimanga in istato di un principio uniforme. Consta il tessuto corneo di parecchi strati sovrapposti, di tunichetta e di nucleo, che probabilmente non sono di natura uguale, e che non possono essere separati col mezzo dei solventi comuni.

Comunemente è translucida, di un grigio giallognolo o nero. Allorchè si raschia spande un odore sgradevole e suo proprio. È insolubile nell'acqua; ma vi si rammollisce quando è bollente. Fatta poi macerare a lungo nella stessa, calda e fredda, va perdendo gradatamente della sua compattezza, e manifesta una struttura cellulare più o meno distinta. Scaldata con acqua, sotto pressione, nella pentola papiniana, si scioglie a poco a poco, e fornisce un estratto, il quale non gelatinifica nel raffreddare. Scaldandola sola si fonde, piglia fuoco e arde di fiamma splendente. Per distillazione secca ingenera de' prodotti fetidi e lascia per residuo un carbone brillantissimo.

Fusa colla potassa caustica dà nascimento a tirosina, leucina, sviluppo d'idrogeno, acidi acetico, butirrico, valerianico; dalla leucina si produce amilammina. In liscivia di potassa si discioglie con isprigionamento di ammoniaca, ed in ispecie quando vi contribuisca il calore, formando una soluzione gialla, la quale trattata cogli acidi svolge acido solfidrico e depone un precipitato bianco. Le liscivie concentrate di potassa o di soda sono i mezzi più indicati per render palese nel tessuto corneo la struttura cellulare, nell'epidermide, nelle unghie, nei corni, ecc.

L'ammoniaca, anche a caldo, non agisce sul tessuto corneo.

L'acido solforico concentrato la rigonfia e la scioglie in gran parte a caldo; la soluzione, quando sia diluita e neutralizzata, si fa torbida. Se l'acido è diluito e si fa agire per lungo tempo, ne ingenera leucina, tirosina, ammoniaca, ecc.

L'acido nitrico, specialmente quando è caldo, la colora di giallo e finisce per discioglierla: la tinta gialla prodottavi passa all'arancione col mezzo dell'ammoniaca. Van Laer osservò che dapprima si forma dell'acido xantoproteico, indi dell'acido saccarico, e in ultimo dell'acido ossalico.

L'acido cloridrico fumante tinge di un azzurro violaceo la sostanza cornea, e la scioglie a poco a poco per via di ebollizione. Van Laer si accertò che i capelli tenuti nell'acido cloridrico concentrato a freddo vi si disciolgono a termine di qualche settimana. L'acqua regia la intacca con violenza.

L'acido acetico gonfia il corno senza che lo sciolga. Il cloro fatto gorgogliare nell'acqua in cui stiano immersi de' capelli non sembra che ne muti natura,

Digitized by Google

ma è solo in apparenza; poichè provandoli con ammoniaca vi si disciolgono, svolgendo dell'azoto, ovvero seccandoli si riconosce che divennero ruvidi e fragili.

Parecchi sali metallici, stando in contatto della sostanza cornea, la colorano variamente.

Il bicloruro di mercurio non v'induce mutamento; il nitrato di argento la tinge in porpora od in nero; il nitrato mercuroso, in grigio; il bicloruro di platino, in giallo; il sottoacetato di piombo, in nero, ecc. In CORNO (COLORAZIONE DEL) è detto di tali reazioni e dell'applicazione che se ne fece nell'industria.

Noi riporteremo parecchie analisi dei corni degli animali, rimandando il lettore a CAPELLI, PENNE, LANA, EPIDERMIDE, UNGHIE, SETA per altri particolari sulla sostanza cornea di cui sono costituiti.

Analisi dei corni di vacca, bufalo e bue.

	Corno di vacca (*Tibanus*)		Corno di bufalo (*Scheerer*)	Corno di bue (*Mulder*)
Carbonio	50,80	50,94	51,400	51,6
Idrogeno	6,77	6,65	6,824	6,8
Azoto	16,30	16,30	17,284	17,1
Ossigeno	23,48	23,48	24,397	19,5
Solfo	2,65	2,65		5,0
	100,00	100,02	99,760	100,0

Corno di bue (John).

Materie grasse	1,0
Materia animale solubile nell'acqua, precipitabile dal tannino	8,0
Sostanza cornea	90,0
Acido lattico, lattato, fosfato, solfato e cloruro di potassio, fosfato di calce, cloruro d'ammonio, ferro	1,0
	100,0

Corno di cervo (Mérat-Guillot).

Cartilagine solubile	0,270
Fosfato di calce	0,575
Carbonato di calce	0,100
Acqua e perdita	0,145
	1,090

Corno del rinoceronte (Diez).

Carbonio	49,35
Idrogeno	7,20
Azoto	15,30
Solfo	0,27
Ossigeno	25,48
Ceneri	2,39
	100,00

I corni ramificati dei cervi, delle renne, del daino, della gazzella si discostano dalla composizione dei corni degli altri ruminanti, e piuttosto si assomigliano alla parte spugnosa degli ossi, poichè vi si riscontrano le sostanze organiche ed inorganiche uguali ed associate nelle medesime proporzioni. La parte minerale abbonda di più quando sono vecchi che nell'età giovanile, come anche risulta dalle determinazioni seguenti, fatte coi corni ramificati di animali di varia età:

Nomi degli animali	Quantità di materie minerali in 100 p.
Renna giovane	47,2
» adulta	67,5
Daino adulto	57,4
Gazzella di Francia	66,8
Cervo giovane	46,1
» di cinque anni	61,9
» di sette anni	62,6

Dalle analisi seguenti risulta inoltre come i composti salini dei corni ramificati differiscano di pochissimo dalle quantità dei medesimi contenute negli ossi.

Nomi degli animali	Fosfato di calce	Fosfato di magnesia	Carbon. di calce	Ceneri
Corno di cervo di 5 anni	58,1	traccie	3,8	61,9
Corno di cervo di 7 anni	58,8	traccie	6,1	62,6

Digitized by Google

CORNINA od **ACIDO CORNICO** (*chim. gen.*). — Sostanza amara che fu estratta da Geiger dalla radice del *cornus florida*. Si esaurisce con acqua la radice e si mesce il liquido ottenuto con idrato di piombo, precipitato di recente ed umido ancora; si tratta il residuo con alcole assoluto e si versa nell'etere nella soluzione alcolica che è torbida; si feltra; si digerisce il feltrato con acetato di piombo; si feltra di nuovo; si distilla per ricuperare buona parte dell'alcole e si pone a svaporare la parte che non passò nella distillazione. La cornina si depone dopo 24 ore in cristallini delicati, di splendore setaceo, uniti a stella.

È facilmente solubile nell'acqua e nell'alcole, pochissimo nell'etere. Nè gli alcali, nè la tintura di galla, nè i sali di ferro, di bario e neutri di piombo la precipitano dalle soluzioni; ma n'è precipitata dall'acetato basico di piombo e dal nitrato d'argento. Non possiede la qualità di alcaloide. Quando se ne vogliono scolorare le soluzioni col carbone, sia animale o vegetale, essa è precipitata con esso in parte.

CORNIOLA (*chim. min.*). — Varietà di calcedonio, colorata in rosso, translucida, atta ad un bel polimento, la cui colorazione sembra dovuta ad una materia organica, la quale, secondo il Gauthier de Claubry, svolgerebbe acido carbonico per un forte riscaldamento in contatto dell'ossido di rame. Si ha la seguente analisi di Bindheim:

SiO^2	94,00
Al^2O^3	3,50
Fe^2O^3	0,75
	98,25

Le più belle corniole si traggono dall'India, dall'Arabia e dalla Sassonia.

CORNIOLI (*farm.*). — Frutti del *cornus mas*, rossi, aciduli, astringenti, della grossezza delle olive o meno, che si usano come astringente, e si preparano in conserva. Le bacche del *cornus sanguinea* contengono, come le olive, olio fisso nel loro sarcocarpo.

CORNIOLO (*Cornus mas*) (*chim. agrar.*). — È un genere di piante dell'ordine della tetrandria monoginia e della famiglia delle caprifogliacee, la quale contiene una dozzina di specie, di cui la più conosciuta è quella di cui abbiamo dato il nome botanico, e che si riconosce pei seguenti caratteri: foglie ovali, acute, alquanto pelose; fiori gialli, riuniti a parecchi insieme, lungo i rami, in mezzo ad un collaretto di quattro foglioline concave più lunghe appena di essi, che si sviluppano prima delle foglie; i suoi frutti sono ovali.

Cresce nei boschi del basso Appennino, ha legno durissimo, assai difficile da rompere, suscettibile di una bella levigatura; l'alburno è rossiccio ma il cuore è bruno. È raro di trovarne pezzi di considerevole dimensione, per cui non viene impiegato se non in opere di tornio. Conviene lavorarlo quando è ben secco, giacchè restringendosi molto va soggetto a screpolare. Arde con viva fiamma e produce un carbone assai pregievole. Giova anche notare che quando il tronco di questa pianta si dissecca, rimette sempre nuovi getti al piede, per cui molto utilmente potrebbe piantarsi nei limiti delle proprietà, per avere un testimonio indelebile dei medesimi.

Emilio Bechi ha studiata la composizione del legno di corniolo, ed ha trovate le cifre seguenti:

Peso di un metro cubico . . .	chil.	996
Carbone ottenuto	0,190	
Materie volatili	0,810	
	1,000	
Ceneri		0,002
e nello abbruciare svilupperebbe calorie		2960
facendo con un chil. evaporare acqua chil.		4,55

Nei frutti Marion scoperse:

Fosfato di calce,
Solfato di calce,
Malato di calce,
Cloruro di calcio,
» di potassio,
Carbonato di magnesia,
Sottocarbonato di potassa,
Silice,
Legnoso,
Molto olio,
Un principio estrattivo amaro,
Della clorofilla,
Un principio colorante rosso solubile nell'acqua.

Pare però che quest'analisi sia incompleta, giacchè nelle nostre montagne si prevalgono dei frutti, non del *cornus mas*, ma di un'altra specie, cioè del sanguigno, facendoli fermentare ed ottenendone un vino che riesce molto gradito pel suo acido pronunziato, che certamente è acido malico, ma deve ancora contenere dello zucchero.

CORNO (*chim. gen.*). *Vedi* CORNEA SOSTANZA.

CORNO (*chim. tecn.*). — Le corna degli animali ed in particolare quelle de' buoi, delle vacche, delle capre, degli stambecchi, ecc. sono costituite di una sostanza tenace, più o meno traslucida, facile a lavorarsi e che si ammollisce discretamente colla bollizione nell'acqua; tale ultima qualità, nel mentre rende il corno assai proprio ad essere lavorato in varie guise, dà modo di distinguerlo con sicurezza dall'osso.

Dianzi tutto, le corna vengono spogliate del loro nocciolo interno, e a tal fine si fanno macerare in acqua fredda più o meno a lungo, secondo la stagione; poscia tenendole per la loro estremità supe-

Digitized by Google

riore battonsi sopra un ceppo di legno, ed il nocciolo esce da sè. Tagliasi allora con una sega la punta d'ogni corno, ed anche la parte più larga che ne forma la base, se ha qualche difetto. La punta vendesi in istato naturale agli scatolai, ai lavoratori di pomi di canne, di ombrelle, ecc.

Mettonsi poscia le corna a molle in acqua fredda per uno, due o tre giorni, secondo la stagione e la natura del corno; adoprasi più a lungo che sia possibile la stessa acqua, che è migliore quanto è più vecchia e che si cangia allora soltanto che pel suo fetido odore riesce incomoda al vicinato. Quando le corna si sono bastevolmente ammollite con tale macerazione, gettansi in una caldaja piena d'acqua bollente e vi si lasciano per alcune ore. Tolgonsi allora a due a due, infilansi sopra due braccia di una lunga pinzetta mediante la quale si tengono sopra d'una fiamma chiara facendole girare rapidamente per riscaldarle in modo uniforme.

Mentre sono calde, un operajo, postosi a cavalcioni sopra un banco che termina dinanzi a lui con una forte caviglia, le appoggia contro questa, tenendole colla mano sinistra, ravvolta in una pezzuola, e le fende da un capo all'altro nel verso che stima più utile per averne una bella piastra, regolandosi in tale operazione in modo da adattarsi alla forma più o meno curva del corno, ed alle fenditure che vi avesse osservato.

Quando il corno è fesso, introduconsi nella spaccatura due pinzette piatte che afferrano uno degli orli dentro e fuori, poscia due altre pinzette che afferrano nella stessa maniera l'orlo opposto; allora il lavoratore allontanando con ambe le mani le braccia di queste pinzette che fanno uffizio di leve, allontana sempre più gli orli opposti della fenditura del corno, e produce in tal guisa un primo drizzamento, aiutandosi ad ogni tratto coll'azione di una fiamma vivace, in mezzo alla quale gira il corno per ogni verso.

Compiuta tale operazione, bagnansi le due cime del corno; poi si strigne fra due piastre di ferro freddo e si lascia freddare a poca pressione. Bagnansi le cime per evitare che si rompano, il che potrebbe avvenire se fossero troppo calde. Quando il corno è raffreddato levasi dallo strettoio e mettesi per alcuni momenti nell'acqua fredda.

Le operazioni precedenti formano ciò che dicesi il *drizzamento in bianco*, ed il corno in tale stato conserva tutte le esterne apparenze che aveva nelle sue condizioni naturali, e vi si veggono ancora le vene bianche ed opache, miste alle parti più o meno trasparenti ond'era formato, e può servire alla fabbricazione di quegli oggetti che non abbisognano di trasparenza e che non si hanno da colorare. Generalmente tale operazione è la sola cui si assoggettino le corna di bufalo.

Le operazioni che seguono e che hanno per iscopo di accrescere la trasparenza del corno, diconsi *drizzamento in verde*, ma non possono eseguirsi che per le corna o bianche naturalmente, o solo di un bianco opaco o fosco, o semidiafane; invano cercherebbesi di applicarle al corno che fosse del tutto od in parte nero, il quale rimarrebbe sempre opaco. Prima però di descrivere le operazioni del drizzamento in verde, è d'uopo che si descriva un'altra operazione preliminare.

Essa consiste nel far riscaldare il corno preparato in bianco sopra un fuoco di carbone di legna; poscia con utensili di forma adattata raschiarne e toglierne la parte annerita dal fumo; levare le parti rimaste troppo grosse, quelle che sono vicine alle screpolature, fino alla profondità cui queste possono giugnere, non che le vene nere poco profonde, avvertendo di non assottigliare di troppo, per evitare le pieghe che formerebbonsi nel drizzamento in verde; togliere gli orli sui quali apparisce un principio di fenditura, che col drizzamento potrebbe continuare nell'interno della piastra; finalmente levare tutto quanto potrebbe impedire la trasparenza.

Finite tutte le descritte operazioni, mettonsi le corna a molle per uno o due giorni in acqua fredda, poi per alcune ore in acqua calda, ad una temperatura inferiore a quella della bollizione, avendo cura di tenerle dritte e per mezzo di pinzette od in qualsiasi altra maniera, per impedire che riprendano la loro forma primitiva. Tolte dall'acqua calda, pongonsi strette fra due piastre di ferro unte, riscaldate inugualmente e poste in modo che quella più calda si trovi a contatto colla parte interna del corno, e quella meno calda colla parte esterna. Ciascun corno fu dapprima inzuppato di sevo fuso o di altra materia grassa calda, ed una certa quantità di dette materie gettansi pure fra le piastre di ferro a misura che si stringono.

Quando lo strettoio è affatto pieno si continua a stringerlo con forza, ma gradatamente, e si lascia raffreddare il tutto. Ciò fatto, allentasi lo strettoio, levansi le corna dalle piastre, ma si tengono cariche d'un peso per qualche tempo acciò non si ricurvino. Se si hanno a premere molte lamine, levansi dallo strettoio innanzi che siano fredde e si mettono fra due piastre strette, lasciando che così si raffreddino.

Il corno ridotto in tale stato appare esternamente di un bruno più o meno cupo, ma ha però acquistata una tal quale trasparenza che si riconosce quando si guarda a traverso la luce e che diviene poi affatto visibile quando sia raschiato e pulito. Se il calore non fu sufficiente, alcune parti rimangono d'un bianco opaco, che di raro però si estende in tutta la grossezza del corno; se queste parti opache non sono molto profonde, levansi col raschiatoio: nel caso con-

Digitized by Google

trario adopransi queste lamine di corno in que' lavori nei quali non occorre una trasparenza perfetta.

Saldatura delle lastre di corno. — Quando voglionsi avere foglie di corno di gran dimensione bisogna procedere al lavoro della saldatura, il quale si fonda sulle proprietà che possiedono il corno e le scaglie di tartaruga di saldarsi pezzo a pezzo, senza bisogno che concorra alcun agente. Cominciasi a tal fine dal far bollire il corno, tenuto fisso fra due tasselli di legno, acciò non si curvi. Si esamina bene l'altezza degli orli che devono essere ridotti ad ugnatura e nettansi con raschiatoio di taglio vivo. Quindi si riuniscono i lembi da saldare, che si fissano con fili gli uni sugli altri, o meglio ancora si copre la saldatura con striscie di carta incollatavi incrociandole. Tale ultimo mezzo è preferibile, poichè quando la saldatura è compiuta non rimangono più marche nè impronte; segnasi su tali striscie di carta il luogo della saldatura. Siccome le forme dei pezzi richiedono diverse maniere di apprestarle, tale cura si lascia all'intelligenza dell'operaio, ma bisogna sempre avvertire di render ben nette le saldature, il che si fa comunemente in piatto. Impiegansi per tale operazione ferri a paletta guerniti di rame, che si fanno riscaldare al punto conveniente; occorre un calore lento e moderato; ma la sola esperienza può indicare quello che è proprio a produrre una perfetta saldatura. La pinzetta a paletta essendo riscaldata, si depone frammezzo il pezzo, e lo si strigne fra una morsa o sotto il torchio. Si lascia raffreddare il tutto e poi si tuffa in acqua fredda. Levato il pezzo, si agguaglia la saldatura con un raschiatoio di taglio vivo, avendo cura di non prendere contro vena la saldatura prima che essa sia spianata; quando si sarà giunti alla superficie del corno, la si potrà allora percorrere in ogni verso. Si addolcisce quindi con pietra pomice ben fina, e si pulisce con tripolo di Venezia ben macinato e lavato.

Maniera di fondere e di modellare il corno. — In molte città della Francia e dell'Olanda modellasi il corno per farne fiaschetti da polvere, scatole da dolci, da tabacco, ecc. Si trae partito, a tal fine, della raschiatura di corno, la quale scaldata a conveniente calore si modella facilmente mediante la compressione; è però della massima importanza, in tal caso, che la raschiatura non venga di troppo toccata colle dita, avvegnachè basti una traccia lievissima di materia grassa ad impedire la saldatura dei minuti trucioli fra di loro.

Ad evitare siffatto inconveniente giova assai un preliminare trattamento della raschiatura con liscivia caustica.

La temperatura necessaria per agglutinare il corno raschiato entro gli stampi deve essere alquanto più alta che quella che si richiede per la fusione della tartaruga. È con siffatto mezzo che fabbricansi in ispecie i bottoni di corno ad uso della marina, che si vendono a prezzo bassissimo.

Per gli usi cui si applicano direttamente nelle arti, le corna sono per lo più divise in due categorie distinte, ponendo nella prima quelle del bue, del bufalo, dello stambecco e del camoscio; nella seconda comprendonsi quelle del cervo e del capriolo.

Gli usi delle corna della prima classe sono i seguenti:

1° La parte inferiore e prossima alla radice subisce varie operazioni che hanno per iscopo di drizzarla per farne dei pettini;

2° La parte di mezzo, spianata col calore e resa trasparente, serve a farne piastre e lamine;

3° La cima del corno serve a farne manichi di coltelli, trottole ed altri simili lavori;

4° L'interno o l'anima delle corna levasi facendola bollire nell'acqua; viene con ciò alla superficie molta sostanza grassa che si mette da parte e serve ai fabbricanti di sapone;

5° Quest'acqua medesima si adopera come una specie di colla e comperasi dai tessitori per dare l'apparecchio alle tele;

6° Le materie che rimangono, vengono macinate e si vendono ai fabbricanti di prussiati e di concimi artifiziali;

7° Le raschiature, quando non sono direttamente impiegate a modellarne oggetti speciali per via di fusione, si vendono anch'esse ai suddetti fabbricanti.

Le corna della seconda classe hanno usi molto più limitati:

1° Il coltellinaio ed il tornitore le usano quali vennero staccate dall'animale, per lavori simili a quelli che si fanno coll'avorio, ma adattati alla piccolezza delle loro dimensioni;

2° Le raschiature, oltre che agli stessi usi di quelli della prima classe, adoperansi anche nelle farmacie per la preparazione di certe prescrizioni galeniche;

3° Queste medesime raschiature, ridotte allo stato di carbone animale, servono all'orefice per la politura dei metalli.

I corni più belli e ad un tempo i meglio acconci da essere lavorati nell'industria sono quelli che somministrano i bufali dell'India e dell'America. Sono soprattutto notevoli per la elasticità e pieghevolezza, e la proprietà che in grado altissimo possiedono di rammollirsi sotto l'influenza del calore, nel quale stato si saldano sopra se stessi meravigliosamente e si modellano colla pressione in tutte le forme. Ecco il trattamento che loro si fa subire.

Si comincia per tuffarli nell'acqua; dopo un certo tempo manifestasi una leggiera putrefazione con isvolgimento di ammoniaca, e la materia subisce un principio di rammollimento; onde aumentarlo, tolgonsi le corna dall'acqua e s'immergono in un bagno

Digitized by Google

leggermente acidulato con acido nitrico ed acetico, nel quale si abbandonano per circa due settimane. Si lavano allora a grand'acqua, si fendono nel verso della lunghezza e sottopongonsi a pressione energica fra due lastre metalliche riscaldate, od entro stampi appositi quando vogliansi modellare con forme speciali.

L'agricoltura di alcune provincie italiane tiene in gran pregio i residui della lavorazione delle corna. Nel Friuli se ne servono per formare il letto delle sparagiaie. Nel Veronese e nel Cremonese si pongono le corna o la raschiatura di esse in fondo alle buche destinate alla piantagione de' gelsi. In alcuni luoghi delle Romagne concimano colle ugne e colle corna triturate le viti ed i canapai. In generale però i Bolognesi quasi esclusivamente profittano dell'indifferenza degli altri per acquistare tali materie, le quali essendo per tutta la superficie del suolo italiano e soprattutto nella media Italia tanto abbondanti, si potrebbero da ognuno rendere molto più utili all'agricoltura. La grande importanza che si dà in tali provincie al corno ed alle unghie è forse una fra le principali cause della relativa floridezza dell'agro loro.

Per gli usi agricoli le corna e le ugne grosse si convertono in minuti pezzetti, che nel Bolognese chiamansi *rizze*. Per ridurle in tale stato servonsi ivi di una macchina formata di uno o più cilindri a costole taglienti, messi in giro dall'acqua, al dissopra dei quali mettonsi le corna e le ugne che vi si premono sopra con una leva o con un cucchiaio rovesciato di ferro. Con siffatto semplice meccanismo riducesi il corno in brevissimo tempo in minuta raschiatura, che, per essere sempre arricciata, chiamasi *rizza*. Alcuni giorni prima di sottoporre le materie alla macchina, le mettono i Bolognesi in una piccola vasca piena d'acqua, da essi detta *bottocchio*, e qui le lasciano macerare per circa venti giorni. Per tal modo la sostanza può venire più facilmente ridotta in pezzetti.

I lavoratori d'utensili di corno, e particolarmente i fabbricanti di pettini vendono, per concimar i terreni, le raschiature e gli avanzi dei loro opifizii.

A Bologna sono conosciuti col vocabolo generale di *cornuzzo*. Ma non hanno, in generale, tanto credito quanto la *rizza*. I canapai e gli orti sono i fondi dove particolarmente impiegano la rizza ed il cornuzzo.

I lavori di corno in Italia. — Firenze, Livorno, Arezzo hanno opifizii per pettini di corno; Napoli lavora anche in oggetti di tartaruga; Milano, mentre possiede una sola fabbrica di pettini d'avorio, si distingue poi per le sue manifatture di pettini di corno, dove trovansi assoldati ben 300 operai, ai quali pagasi una mercede di 15 a 30 lire la settimana per ciascuno. La Lombardia sola impiega 200,000 corni ogni anno ed ottiene prodotti pel valore di mezzo milione. La materia prima vi è in parte fornita dal paese, ed in parte è proveniente dai porti dell'America del Sud, dal Brasile, da Montevideo e da Buenos Ayres.

CORNO FOSSILE (*chim. gen.*). — I corni fossilizzandosi perdono gran parte della materia organica, e n'acquistano di minerali, che loro erano estranee, loro apportate dalla infiltrazione dell'acqua e dal contatto del terreno in cui rimasero sepolti. Riportiamo l'analisi di un corno fossile (forse di bue) che fu dissotterrato a Saint-Martin, presso Commercy, nel dipartimento della Mosa, fatta da Braconnot:

Sabbia quarzosa ferrifera	4,0
Gelatina solida ed intatta	4,6
Materia bituminosa	4,4
Ossido di ferro	0,5
Allumina	0,7
Fosfato di magnesia	1,0
Carbonato di calce	4,5
Fosfato di calce	69,3
Solfato di calce	traccie
Acqua	11,0
	100,0

CORNO DI CERVO (*farm.*). — Usitatissimo in altri tempi per farne gelatina, per somministrarne la parte calcare derivante dalla calcinazione finchè tutta la materia organica fosse distrutta, e per ritrarne de' prodotti empireumatici, che si ottenevano colla distillazione secca.

In farmacia si hanno 1° il *corno di cervo raschiato*, il quale è grigio o bianco, e che essendo ricco di gelatina fornisce una decozione che possiede proprietà addolcenti e rinfrescanti; 2° il *corno abbruciato* o *calcinato*, che è un fosfato tricalcico con carbonato di calce; 3° lo *spirito volatile*; 4° il *sale di corno di cervo*; 5° l'*olio volatile di corno di cervo*. Il sale volatile di cervo è carbonato di ammoniaca impregnato di olii empireumatici; lo spirito volatile e l'olio volatile sono due liquidi che si raccolgono nel pallone annesso alla storta, il primo di un peso specifico maggiore, ed acquoso, il secondo, galleggiante ed oleoso, che è un misto d'idrocarburi liquidi, di basi volatili, ecc., e da cui, per replicate rettificazioni, si ottiene l'*olio volatile di Dippel*.

CORNO ARTIFICIALE (*chim. tecn.*). — Certe materie vegetali, in ispecie le feculenti e le cellulosiche, trattate con speciali reagenti, possono dare origine a prodotti che s'induriscono in modo notevole, conservando tuttavolta una certa elasticità, tanto da essere intagliate come farebbesi della schiuma di mare e del corno. Fu da tale particolarità che si pensò di fabbricare il *corno artificiale*. Già di applicazioni appartenenti a tal maniera di trasformarsi di simili

Digitized by Google

sostanze fu discorso in quest'opera in CARTA PERGAMENA VEGETALE (vedi vol. III, pag. 903).

Il processo per la preparazione del corno artificiale fu reso pubblico dal Puscher di Norimberga, secondo le cui indicazioni devesi operare come diremo.

Si prendono pomi di terra sani ed interi, spogli della pellicola, e si pongono a macerare per 24 a 36 ore, a norma della loro grossezza, in acqua acidulata con 8 per 100 di acido solforico comune. Compiuta la macerazione, si scola via l'acqua acida, s'immergono i pomi in acqua sola, vi si tengono per 6 ore, si scola questo primo lavacro e si ripete più volte con nuov'acqua, finchè un ritaglio di carta azzurra di tornasole messo in contatto di uno dei pomi tagliato in mezzo non dia più segni di arrossimento. Si osserva in allora che i tubercoli hanno mutato di qualità, apparendo più bianchi e più molli.

Si collocano, dopo disacciditi, su carta bibula a più doppii, o sopra sabbia secca, o sopra gesso cotto acciò si spoglino dell'acqua igrometrica, con che si contraggono circa a metà del volume primitivo, e acquistano la consistenza della così detta schiuma di mare o magnesite. Talvolta, per quanto siasi proceduto colla debita avvertenza, hanno cavità che conviene di togliere; a quest'effetto si fanno seccare tra grosse piastre di gesso, che si caricano anche di pesi e si mutano giorno per giorno, acciò la disidratazione proceda più compiuta e celere.

La materia vegetale così ridotta è più dura della schiuma di mare, impermeabile dalla cera fusa, e può essere lavorata in rilievo; riceve ed assorbe i colori con somma facilità.

Quando poi, in cambio dell'acido solforico, si usi acqua alcalizzata con 3 per 100 di soda caustica, i tubercoli si gonfiano e induriscono di più, e formano, dopo lavacri accurati, una massa più elastica, ma col difetto di essere di un bianco sporco. Portando la proporzione della soda al 19 per 100, macerando per 24 ore, indi bollendo, l'amido e il tessuto cellulare si convertono in una materia gommosa, dura ed insolubile nell'acqua, che dopo essere stata seccata somiglia moltissimo al corno e si può lavorare com'esso. I lavori si devono eseguire con attenzione non minore che per l'operazione coll'acqua inacidita, indagando quando cessino di essere alcalini col mezzo della carta di curcuma.

Qualora si piglino de' navoni bianchi e si trattino con acqua inacidita, si ha un'azione anche più gagliarda che non sia co' tubercoli, e diventano molli e flosci. Volendo foggiarli con forme somiglianti a quelle del corno di cervo, si perforano con uno strumento di acciaio, a forma di cilindro lievemente conico e tagliente nell'estremo più stretto da 6 a 12 millimetri di diametro, attraversandone la pelle, facendo in modo che il pertugio passi pel centro della punta assottigliata e conica della radice, ma lasciandone intatta la parte grossa per una lunghezza di 26 millimetri. Se così preparati si pongono in tornio, dopo averli trattati coll'acido solforico e lavati, sopra uno spiedo cilindrico e spalmato di grasso, e poi si fanno seccare nella stufa, essi a capo di quattro o cinque giorni hanno l'apparenza di un corno di cervo. Si ottura il foro a metà con mastice ad olio; vi s'inserisce per l'altra metà un cilindretto di legno duro, a cui si annettono gli anelli, e si copre con vernice bruna colorita con terra di Siena o con bruno di Cassel.

Dando a navoni preparati la forma cilindrica; perforandoli nel mezzo del detto strumento di 12 millimetri, poscia con altro di 25 millim. di diametro, si ottengono due cilindri vuoti, che si fanno seccare sopra bacchette di legno. Fendendoli longitudinalmente se ne fanno delle lastre, le quali umettate con glicerina diluita acquistano la flessibilità del cuoio e che ricevono molto bene i colori.

Si formano ancora lavori di aspetto feltraceo, tagliando i navoni preparati in dischetti sottili, disponendo le fette od a lato o una sopra l'altra, e in direzione sottoposta alle sottostanti, coprendole con lastra di vetro, su cui siasi applicata in precedenza carta a disegno colorata; ed acciò non v'aderiscano, nelle parti del vetro a nudo s'interpone un foglio di carta bibula, e poi si premono in torchio. Nella superficie rimangono come intarsiati con colori diversi, conforme al disegno.

Valendosi del navone giallo, il prodotto rimane colorato naturalmente di un rosso di corallo, e si può usare, come quello del navone bianco, per manichi di coltello, d'ombrelli, di bastoni, ecc.

CORNO (COLORAZIONE DEL) (*chim. tecn.*). — Al corno lavorato, come all'osso ed all'avorio, si danno colori diversi, per renderne più gradevole l'aspetto, ovvero per imitare nelle apparenze qualche altra materia di pregio maggiore, quale la tartaruga e la madreperla. Si hanno maniere usuali e vecchie di colorirlo, ed altre che sono più moderne, e per cui si è tratto vantaggio, in parte, dei colori bellissimi di ultima scoperta, quali, per esempio, quelli che si fabbricano coi prodotti del catrame (*vedi* CATRAME (COLORI DAL). Diremo di quelle e di queste.

Colorazione del corno secondo le maniere usuali. — Si dà il *rosso porpora* al corno imbevendolo alla superficie con una soluzione d'oro fatta nell'acqua regia. Pel *nero* si adopera l'argento sciolto a freddo nell'acido nitrico; e pel *bruno*, la soluzione stessa, ma fatta a caldo. L'applicazione si fa col mezzo di pennello o, meglio anche, di una spugna fine.

A tingerlo in *rosso vivo*, si tuffa in una decozione di legno di Fernambuco, dopo che siasi fatto macerare per dodici ore in un bagno di allume e nell'acido pirolignico purificato ed alquanto concentrato.

Pel *giallo* (premessa sempre la macerazione nel-

Digitized by Google

l'allume o nell'acido acetico), s'immerge in decozione di zafferano mescolato con parti uguali di allume o di corteccia di spin cervino con allume. Se vogliasi il *verde*, si farà uso di una soluzione di verde rame nell'acido acetico; e da questo verde si può far passaggio all'azzurro, con riporre più volte il corno già inverdito in liscivia bollente di potassa.

Le colorazioni in *porpora* col composto d'oro, ed in nero col nitrato d'argento valgono per la imitazione della tartaruga; pel *bruno*, altri preferiscono alla soluzione fatta a caldo del detto nitrato, quella di nitrato di mercurio, ovvero anche una poltiglia di minio e potassa che appongono sulla superficie del corno, che poscia tengono per un certo tempo al calore: la cupezza maggiore o minore del bruno, in questo caso, dipende dalla proporzione della potassa e dal tempo in cui se ne fa durare il contatto.

Colorazione del corno conforme ai metodi più moderni. — I metodi più recenti o sono modificazioni dei processi usuali già indicati, od un'applicazione di colori nuovi, principalmente di natura non metallica.

Mann insegnò a dare il *bianco opaco* al corno, cominciando dapprima ad imbrunirlo con minio e potassa, come fu esposto di sopra, indi tuffandolo nell'acido cloridrico diluito, privo di ferro e di arsenico. Si svolge dell'acido solfidrico, come si sente dall'odore, e il corno passa gradatamente al grigio, e in fine al bianco, di latte del cloruro di piombo, capace di ricevere un bel pulimento e divenir splendente. Purchè, avverte egli, si operi con accuratezza e pulitezza, il risultato non manca, e più il corno è trasparente, più puro riesce il bianco.

Stubenrauch, per riuscire con maggiore sicurezza nell'effetto, diede i precetti seguenti: la mordanzatura bruna del corno dev'essere data cautamente, affinchè il corno non diventi fragile e non acquisti un'apparenza polverosa alla superficie, cosa che nuocerebbe alla purezza del colore che si vuole conseguire; perciò bisogna fare un saggio preventivo per avvisare quanto tempo abbia da durare l'azione del minio con potassa sullo stesso. La ricetta migliore pel mordente, aggiunge egli, è composta di 3 parti di minio, 5 p. di calce caustica, che si stempera in liscivia di potassa in guisa da avere fluida la mescolanza, e il tempo pel mordanzare non durerà che dai 15 ai 25 minuti. Mentre stanno immersi nel bagno si tolgono i pezzi o lavori di corno ad uno ad uno e si confricano lievemente con cencio di lana, senza permettere che si secchino totalmente all'aria, perchè diverrebbero rudi nella superficie. S'immergono adunque non secchi del tutto nel bagno acido, che si fa mescendo insieme 5 parti di acqua distillata ed 1 parte di acido cloridrico. Allorquando nell'immersione i pezzi di corno abbiano acquistato quel bianco che meglio piace, si estraggono e si dispongono in vaso pieno di crusca, ove si fanno seccare con dolce fregamento.

Avendo da mordanzare il corno un po' chiaro e translucido col processo indicato, e poscia da bianchire, occorre che il bagno acido sia più diluito del precedente; estraendolo, ponendolo a seccare, e poi confricandolo con cencio di lana, acquista il lustro gatteggiante della *madreperla*. Per conseguire tale effetto, Mann avverte che il bagno dev'essere preparato con 500 parti di acqua e 15 di acido cloridrico, e che, secondo la durata dell'immersione, si possono ottenere varie cadenze di colore, dal nero azzurrognolo più cupo fino al più chiaro, con diverse gradazioni di tono e di luccicore, secondo che aggradisca al fabbricante. Il Mann però non dà il mordente del nero con minio, calce e potassa, ma si vale del sottoacetato di piombo, come ora diremo.

Pel *nero opaco* o *slucido* egli fa una soluzione concentrata di sottoacetato di piombo e vi bolle dentro il corno fin tanto che sia divenuto del colore desiderato, occorrendo a ciò da quindici a trenta minuti, e dopo passa a lavarlo con acqua resa acida dall'acido acetico, affine di togliere il sottoacetato che fosse rimasto aderente alla superficie.

Pel *nero grigio di ferro*, dopo avere dato il nero slucido col sottoacetato di piombo e lavato il corno coll'acqua acetizzata, l'immerge in bagno freddo di fegato di solfo (polisolfuro di potassio); nel trarlo fuori il passaggio del colore al nuovo tono è già compiuto.

Il *grigio d'argento* si consegue (e qui continuiamo a trascrivere le indicazioni del Mann) mordanzando il corno col sottoacetato di piombo e poi tuffandolo in soluzione di protonitrato di mercurio saturata tra 70 e 75° centigradi. L'apparenza che riceve è tra le più belle che si possano conseguire, ed è applicabile su qualsivoglia maniera di disegno, tanto sui lavori puliti in basso rilievo, quanto in alto. A qualsivoglia maniera di luce conserva una dolcezza ed un'eleganza che non è pareggiata dalle altre colorazioni; e siccome si suole far precedere ad altre colorazioni, di cui si parlerà, perciò importa soprattutto che sia condotta colle diligenze più accurate. È opportuno, affinchè riesca bene, che si osservi la massima pulitezza nell'operare, che i lavori di corno uscenti caldi ancora dal bagno di sottoacetato di piombo si lavino tosto con acqua calda e pura, e che tosto si gettino nella soluzione del sale mercuriale, tenendoveli per quindici a venti minuti, dacchè l'effetto si ha più sicuro.

Sul *grigio d'argento* si danno imbrunimenti diversi: 1° un *bruno di cioccolatte chiaro* tuffando il corno, dopo il trattamento col sale di mercurio, in soluzione acquosa di catecù, molto densa, ma non per tanto fluida manifestamente; e vi si fa bollire circa per un quarto d'ora; 2° un *bruno di cioccolatte*

Digitized by Google

cupo trasportando il corno, già tinto col catecù, in bagno caldo di bicarbonato di potassa, fatto con 30 grammi del bicarbonato ed un litro di acqua. Più si protrae l'immersione, più cupo riesce il tono dello imbrunimento. Se poi vogliasi un *bruno simile a quello del corno di cervo*, si piglierà il corno dopo averlo tenuto nel bagno di catecù, e si porrà a digerire in soluzione satura e fredda di sottoacetato di piombo. Si colorisce nell'ultimo modo quando si deve farne manichi di coltello e lavori congeneri.

Due diversi bruni di bronzo ed un bruno chiaro furono anche ottenuti dal Mann, e pubblicò eziandio per essi il modo di conseguirli.

Bruno bronzato per lavori di fondo lucido e di rilievo slucido. — Si preparano i pezzi di corno col colore grigio d'argento, come fu insegnato di sopra, e si gettano in soluzione di esculina, cioè della materia colorante del marrone d'India, quale si trae dal commercio, e vi si fanno bollire per circa un quarto d'ora. Il bruno bronzato che ne risulta è molto bello da vedere.

Bruno bronzato elegante. — Il corno, già tinto in grigio d'argento, è posto a bollire in soluzione satura di solfato di ferro per un quarto d'ora, indi in soluzione di esculina. Il colore è molto diverso dal precedente, di molta eleganza e dolcezza.

Bruno pallido di seta. — I pezzi di corno, cui si diede già il grigio d'argento, sono immersi in soluzione di noce di galla o di tannino, e il bruno che ricevono è di un bel chiaro lucido di seta.

Stubenrauch fece conoscere varie composizioni pel coloramento in giallo, grigio, bruno e nero del corno, che pure riportiamo.

Pel *giallo*, fa prima bianchire coll'acido cloridrico diluito il corno mordanzato in nero con minio, calce e potassa (vedi più sopra), e così bianchito lo tuffa in soluzione debole e tiepida di bicromato di potassa (15 gr. di bicromato per 1 litro di acqua stillata), applicando quel tono che più aggrada o conviene, col mantenere più o meno a lungo l'immersione, ottenendosi dal giallo cedrino di solfo fino al giallo più affocato.

Il *bruno* si consegue col corno ingiallito nel bagno di bicromato di potassa, che si tuffa in soluzione di legno rosso, ovvero in soluzione di catecù, lasciandovelo a macerare per una notte intera, indi estraendolo, facendolo seccare, e lavandolo in ultimo per mezz'ora in soluzione calda di sapone.

Il *nero nero* si ottiene mordanzando il corno per un'ora in bagno di protonitrato di mercurio, macerandolo per una notte in soluzione di noce di galla, e nel mattino seguente aggiungendo al bagno 30 gr. di solfato di ferro.

Il *grigio* di varie cadenze si prepara col mezzo della cocciniglia ammoniacale. A quest'effetto si discioglie nell'acqua bollente, si lascia raffreddare il liquido fino a tiepidezza, e vi s'immerge il corno. Estratto che ne sia e seccato, si trasporta in bagno di nitrato di ferro; più questo bagno sarà concentrato, il grigio penderà più nel gialligno; più sarà debole, più volgerà all'azzurrognolo.

Venendo ora ai colori nuovi che furono applicati alla colorazione del corno, riferiremo quanto fu eseguito in proposito dallo stesso Stubenrauch. In primo luogo fa d'uopo bianchirlo mordanzandolo col sottoacetato di piombo e indi trattandolo coll'acido cloridrico, e su di esso si faranno aderire i diversi colori detti di anilina, i quali dovranno essere puri, solubili nell'alcole, e sciolti in esso in certe date proporzioni, come la pratica ebbe ad apprendere, valendosi sempre di quello a 90° centesimali. Nella seguente tabella sono indicate le tinte prodotte da ciascuno, e le dosi secondo cui se ne deve fare la soluzione.

Colore prodotto	Nome della materia colorante	Proporzioni di materia colorante e di alcole a 90° centesimali	
Rosso intenso	Corallina	1 di materia colorante	20 di alcole
Amaranto	Roseina	1 »	25 »
Cremisi	Fucsina	1 »	25 »
Viola con cadenza al rosso . . .	Vittoria	1 »	25 »
Viola azzurrognolo	Parma o viola rossigno	1 »	30 »
Azzurro con pendenza al rossigno .	Azzurro di Lione	1 »	30 »
Azzurro schietto	Azzurro di luce	1 »	40 »
Azzurro con pendenza al verdognolo .	Azzurro chiaro	1 »	40 »
Verde	Verde in pasta	1 »	10 »

Sciolta che sia la materia colorante, si deve feltrare semplicemente per carta bibula, raccogliendola in vaso di vetro a tappo smerigliato, nel quale deve essere conservata per l'uso susseguente. Fatta eccezione del rosso e del verde, gli altri colori di anilina vogliono essere scaldati se già furono preparati da qualche tempo.

Si tinge di *rosso* colla corallina, la roseina e la fucsina con immergere semplicemente il corno nell'acqua stillata, a cui si aggiunse una soluzione

Digitized by Google

alcolica della materia colorante, lasciandovelo tuffato finchè abbia ricevuto quel grado di coloramento che meglio attalenta, entro lo spazio di mezz'ora. Per chi si accinge per la prima volta a tale operazione, farà d'uopo che determini con un saggio preliminare le dosi relative dell'acqua e della soluzione alcolica per comporre il bagno.

Quanto al *viola* si procede come pel rosso, tranne che ad agevolarne la fissazione converrà che si aggiunga un poco di sale di stagno avanti che si venga all'immersione del corno. Il sale di stagno fa tuttavolta variare alquanto il tono del viola, e lo rende più o meno azzurrognolo.

Circa all'*azzurro*, si tiene il corno previamente per due ore in bagno tepido di 15 grammi di cloruro di stagno, di 60 gr. di allume e di 4 gr. di acido tartarico in 4 litri d'acqua; indi si trasporta in bagno preparato di recente con acqua e soluzione alcolica di azzurro di anilina, aggiungendovi un poco di sale di stagno, come si disse pel viola.

Volendosi il *verde*, si piglia il corno tinto di giallo col cromato di potassa, e s'immerge nel bagno dell'azzurro già descritto, ovvero si fa direttamente con verde di anilina ed un poco di sale marino e vi si tiene per un'ora.

Un bellissimo *verde* si consegue eziandio coll'acido picrico ed il carmino d'endaco. Si comincia a stemperare l'acido picrico e similmente il carmino d'endaco nell'acqua, e allorquando il bagno è del colore desiderato, e che il corno sia stato macerato per 6 ore in bagno, vi si tuffa e tiene per un'ora.

Finalmente diremo come Pusher riuscisse ad ottenere un bel *rosso vivace* sul corno, sull'osso, legno, cuoio, ecc., pigliando soluzioni separate di acido picrico e di fucsina, rendendole ammoniacali prima di mescolarle, ottenendone una soluzione di un giallo intenso, che produce l'effetto. Variando le dosi tra l'acido picrico e la fucsina, si hanno vaghissime cadenze dal rosso vivo all'arancio il più chiaro. Fa d'uopo attendere che l'ammoniaca svanisca perchè la tinta apparisca nella sua maggior bellezza.

CORNO (*chim. agron.*). — Si dà questo nome a tutte quelle gemine protuberanze, ordinariamente curvate, contorte, o ramificate, che spuntano dalla testa di parecchi animali. Di questa materia noi conosciamo diverse analisi, le quali ci indicano avere le corna quasi egual costituzione chimica delle unghie, delle penne e dei peli, ond'è che parlando del loro uso in agricoltura metteremo insieme tutti questi prodotti del regno animale, che possono considerarsi quali ottimi e fecondissimi ingrassi.

Non si fa di queste sostanze, diceva quel grande agronomo che era Filippo Re, tutto quell'uso che si potrebbe. Nel Friuli se ne servono per apprestare il letto alle sparagiaie; nell'Istria, come in altri paesi, le uniscono alle diverse materie di cui sono composte le masse; nel Cremonese le pongono in fondo alle buche destinate ad accogliere le piante di gelso; nella Romagna ingrassano colle unghie e colle corna triturate le viti e i canepai. I vignaiuoli della Borgogna in Francia asseriscono che una sola unghia di maiale aumenta il vigore e la produzione di un ceppo di vite per cinque o sei anni.

Generalmente però quelli che fra noi ne approfittano sono i Bolognesi, che ne acquistano da quasi tutte le provincie d'Italia, ed è da secoli che è tal costume adottato, ond'è che sembra molto arrischiata l'asserzione del Joung, il quale asseriva « essere la raschiatura del corno assai meno efficace del letame di stalla ».

L'agricoltura bolognese nel far uso del corno quale specie d'ingrasso, e con esso delle unghie e delle penne, ha in qualche maniera prevenuta la scienza, che sola ha potuto dar ragione dell'utilità di tali ingrassi: le corna, le penne, le unghie ed i peli posseggono presso a poco la seguente composizione, la cognizione della quale dobbiamo in gran parte allo Scheerer.

	Capelli	Peli	Unghie	Corna	Penne
Carbonio	50,65	51,529	51,09	50,94	52,42
Idrogeno	6,36	6,687	6,82	6,65	7,21
Azoto	17,14	17,936	16,91	18,28	17,89
Ossigeno } Solfo } . . .	25,85	23,848	25,18	26,13	22,48
	100,00	100,000	100,00	100,00	100,00

Oltre a ciò, lasciano tutte queste sostanze presso a poco l'1 per 100 di ceneri, la cui composizione però è molto varia. Mentre nelle penne e nei capelli predomina la silice ed il ferro, nella raschiatura di corna si troverebbero dei sali minerali in abbondanza, fino ad averne circa la metà del peso del tessuto. Almeno il Johnston, che ha analizzata della raschiatura di corna, nella quale il Boussingault ed il Payen aveano scoperto il 13 per 100 di acqua ed il 14,86 per 100 di azoto, ci dà della medesima la seguente composizione:

Digitized by Google

Materia organica	35,84
Carbonato di calce	7,71
Fosfato di calce e di magnesia . .	46,14
Acqua	10,31
	100,00

La composizione di queste diverse sostanze ci dice immediatamente quanto esse possano tornare utili alla vegetazione. Ammettendo che il concime comune contenga soltanto il 4 per 1000 di azoto ed il 140 per 1000 la raschiatura di corna, naturalmente si deve concluderne che 100 chilogrammi di questa materia equivalgono a 35,000 chilogrammi di letame medio, senza contare, fra le altre cose, che le penne e le corna, non che i peli, disfacendosi con grande difficoltà, fanno sentire la propria azione benefica assai lungo tempo, nè presentano l'inconveniente di molte altre materie usate quale ingrasso, come la carne, il sangue, ecc., le quali putrefacendosi con estrema facilità, terminano col dare il loro frutto bensì, ma mettendo parecchie volte in pericolo la vita della pianta, per somministrare l'alimento con troppa energia ed in un volgere di tempo assai breve.

Come poi si amministrino queste sostanze alla terra, non è difficile il farlo intendere. I capelli e le penne vengono ordinariamente sparsi sul terreno in giorno calmo, e poscia si ara il terreno medesimo onde seppellirli perchè non siano esportati dal vento.

I Cinesi ogni dieci giorni si fanno radere il capo, e conservano i capelli con molta gelosia, facendone un ramo di lucroso commercio. Al dire del Pierre, una popolazione di 40 milioni di abitanti potrebbe coi soli capelli in un anno ingrassare 500 ettari di terreno, se se ne dessero 1500 chilogr. all'ettaro, quantità che somministrerebbe solo in azoto 210 chilogr. di azoto, equivalenti a concime comune chilogr. 42,000 per ettaro.

Le corna e le unghie grosse si convertono in minuti pezzetti, che nel Bolognese chiamansi volgarmente *rizza*. A tal uopo si prevalgono nel contado bolognese di una macchina composta di due cilindri scanalati mossi da un rocchetto, il quale riceve anche esso il suo movimento da una ruota dentata, e mediante i quali quelle sostanze si riducono in minuzzoli. Alcuni giorni prima di sottoporre le materie alla macchina, le mettono in una piccola vasca piena d'acqua, e ve le lasciano per venti giorni, colla qual precauzione si ottiene uno sminuzzamento più completo.

I lavoratori di utensili di corno e particolarmente i fabbricatori di pettini e di bottoni vendono, per governare i terreni, le raschiature e gli avanzi delle loro manifatture. A Bologna li chiamano con vocabolo generico *cornuzzo*, ma non hanno universalmente tanto credito quanto la rizza; sebbene nei casi in cui l'agricoltore avesse bisogno che durasse più, e con minore sollecitudine si scomponesse il governo, massime per gli alberi, possa tal sorta di ingrasso meritare la preferenza. Ed è giusto e ragionevole il preferire la rizza al cornuzzo. Quella è composta di azoto non solo, ma di silice, e la materia per la preventiva idratazione è assai più facile ad essere intaccata e scomporsi sotto all'influenza degli agenti atmosferici, giacchè i residui de' fabbricatori di pettini sono costituiti anche da fosfato di calce e da mistore di ossa, per cui la loro azione è bensì molto più prolungata, ma meno sollecita ed attiva.

I canepai e gli orti sono i poderi dove particolarmente si impiegano queste materie, preferendo costantemente la rizza; ma anche in questo caso si guardano gli agricoltori dall'usarne in terreni troppo tenaci, perchè in tal caso la eccessiva tenacità si oppone al loro sfasciarsi; tale avvertenza l'hanno però per gli orti più che pel canepaio, seminando l'ingrasso ne' terreni destinati a canepa, unitamente alla semente, ed applicandone un quintale all'incirca per ettaro.

Gli ortolani sogliono passare allo staccio la polvere di rizza ed il cornuzzo e spargerli sopra le porche ben lavorate che vogliono ricoprire di erbaggi, e particolarmente di finocchi e di cardi.

Il frumento che si ponga l'anno dopo aver ingrassato la terra con tal ingrasso vi prospera assai, e si alletterebbe se non si avesse l'avvertenza di tosarne le cime.

Queste pratiche usate nel contado bolognese sono pure seguite in Germania. Colà gli operai che lavorano di pettini vendono le raschiature ad altissimo prezzo, e lo Schwerz ci racconta che in alcune località gli agricoltori, i quali conoscono le proprietà fecondanti di questo ingrasso, lasciano usufruire per un anno il terreno ai venditori, sicuri di potersi ripagare del fitto annuale per le raccolte che fanno poi negli anni seguenti.

Le raschiature di corna pesano circa da 25 a 30 chilogrammi l'ettolitro, ma le unghie ridotte a rizza giungono a toccare fino i 60 chilogr.

Anche le penne sono un ottimo ingrasso. Il Bolognese ed il Romagnolo ne fanno uso estesissimo, e non le apprezza meno il Vicentino. Per lo più sono dedicate a fecondare i canepai nei contadi che noi abbiamo prima nominati, e si spargono e si seppelliscono con le precauzioni accennate poc'anzi.

Ordinariamente le penne che si usano provengono da materassi disfatti, per cui hanno subito già una specie di prima e lontana decomposizione. Fra le penne, quelle che meglio si apprezzano sono la piuma, che viene pagata assai di più della penna vera, perchè essa si decompone con maggior facilità. Esse convengono assai ai terreni sciolti, e nella conside-

Google

razione che contengono molta silice sono sempre un ottimo ingrasso per preparare il terreno a ricevere il frumento, laddove, come accade nel Bolognese, si segue l'avvicendamento di canepa e frumento.

CORNOVINA (*chim. gen.*). — Resina che fu estratta dalla corteccia di un albero delle Indie orientali, detto *coroa* o *cornova*. È di consistenza molle, quasi oleosa, di colore giallo-bruno, inodora, di sapore aspro ed irritante, con reazione acida. Si scioglie facilmente nell'alcole assoluto e nell'etere, ma non negli olii. Fu esaminata da Trommsdorff.

CORNUS (*chim. gen.*). — Alcune specie di questo genere di piante furono studiate chimicamente, ma non ne fu estratto verun alcaloido.

La corteccia del *cornus florida*, usata come febbrifugo nell'America settentrionale, contiene la *cornina*, sostanza amara e cristallizzabile, ed inoltre una qualità di tannino che colora di azzurro i sali di ferro; un corpo resinoso, cristallino e neutro; della gomma; una tenue quantità di amido; una materia colorante che contiene ferro e manganese; ossalati di calce e di magnesia, e forse gli acidi malico e fosforico.

Il frutto della stessa pianta è di colore scarlatto e di sapore amaro.

I frutti immaturi del *cornus mascula* sono ricchi di tannino; i maturi sono di sapore dolce.

Dai frutti del *cornus sanguinea*, che sono di sapore amaro, si estrae un olio fisso per ispremitura (Rockleder).

CORNWALLITE (*chim. min.*). — Arseniato di rame idratato, con fosfato dello stesso metallo. Amorfo, di color verde smeraldo o verde grigio; durezza = 4,5; peso specifico = 4,160. Svolge acqua nel tubo chiuso, ed al cannello svolge vapori arsenicali, restando un massello di rame rivestito da una crosta fragilissima. Si trova nelle miniere della Cornovaglia. Ecco la media di due analisi di Lerch:

AsO^5	30,22
PhO^5	2,15
CuO	54,55
H^2O	13,02
	99,94

Si distingue dalla malachite, cui rassomiglia, perchè non fa effervescenza cogli acidi.

CORPO VITREO (*chim. gen.*). — Il corpo vitreo forma la parte più lontana dell'occhio, e non si rigenera. Krause trovò che ha per indice di rifrazione 1,3506, essendo 1,3358 quello dell'acqua.

La sua composizione chimica fu studiata da Berzelius, Lohmeyer e Wirchow; contiene più di 98,5 per 100 di acqua, con più abbondanza di sostanze inorganiche (tra cui principalmente il cloruro di sodio) che di sostanze organiche. Non vi furono riscontrate che traccie di albumina ed una sostanza analoga al muco, d'onde gli deriva la consistenza gelatinosa. Potrebbe adunque essere considerato come una massa di mucina gonfiata entro un liquido contenente del cloruro di sodio.

Lohmeyer vi trovò in 1000 parti:

Acqua	986,100
Membrane	0,210
Albuminato di soda e mucina	1,360
Grasso	0,016
Sostanza estrattiva	3,206
Cloruro di sodio	7,757
» di potassio	0,605
Solfato di potassa	0,148
Fosfato di calce	0,101
» di magnesia	0,032
» di ferro	0,026
Calce	0,133
	999,804

Non fu indagato se contenga mucina veramente. Millon e Woehler vi trovarono urea, e Lohmeyer non potè riscontrarvela.

CORROBORANTI (*farm.*). — Medicamenti che posseggono, per amministrazione lunga e regolata, la proprietà di restituire alle fibre muscolari la robustezza e l'elasticità perdute, e rassodano in generale gli organi ed i tessuti (*vedi* TONICI).

CORSITE (sin. *Pietra di Corsica*, *Granito orbicolare di Corsica*, *Pietra Napoleonica*, *Diorite orbicolare*, *Diorite globulare*) (*chim. min.*). — È una varietà di *diorite* (*vedi*) in cui sono disseminati dei globuli più o meno grossi (da 25 a 80 millim.) a zone concentriche, alternativamente formati di anfibolo, orniblenda e feldispato. Secondo le analisi di Delesse, il feldispato è l'anortite (feldispato di allumina e calce). Trovasi a Tallano e Santa Lucia in Corsica. Ecco l'analisi di Delesse:

Silice	48,60
Allumina	34,66
Protossido di ferro	0,66
Calce	12,02
Magnesia	0,33
Soda	2,55
Potassa	1,06
Acqua	0,49
	100,37

Altri sinonimi di corsite sono *Napoleonite*, *Kugel-diorite* (tedesco).

CORTEPINITANNICO ACIDO (*chim. gen.*). — Acido

Digitized by Google

che fu estratto dalla corteccia del *pinus sylvestris*. Quando è seccato nel vuoto è in polvere rossa, della formola $C^8H^{10}O^5$, o, considerandolo idratato con Kawalier, $C^{16}H^{14}O^7+3H^2O$.

La sua soluzione acquosa colora di verde i sali di ferro.

CORTICINA (*chim. gen.*). — Braconnot estrasse dalla corteccia dell'albereto (*populus tremula*) una materia gialla, amorfa, insipida ed inodora, a cui diede nome di corticina. Sarebbe appena solubile nell'acqua, e si scioglierebbe agevolmente nell'alcole e nell'acido acetico; dall'ultima soluzione l'acqua e l'acido solforico la precipiterebbero.

CORUNDOFILLITE (sin. *Clinocloro*) (*chim. min.*). — Varietà di clorite, monoclina, nelle cui forme prevale la doppia piramide a sei faccie. Vi è facilissima la sfaldatura basale. Color verde oliva, o verde grigio. Trasparente nelle lamelle sottili, che sono flessibili ed elastiche, otticamente biasse. La seguente analisi si deve al Pisani:

SiO^2	24,0
Al^2O^3	25,9
FeO	14,8
MgO	22,7
H^2O	11,9
MnO,CaO,LiO	traccie
	99,3

Accompagna lo smeriglio delle miniere di Chester nel Connecticut. La presenza abituale di sostanze estranee ne rende variabile ed incerta la vera composizione.

CORYDALIS BULBOSA (*Fumaria*) (*chim. gen.*). — Dalla radice Winchler estrasse la coridalina, e Wicke, oltre al detto alcaloide, ne ricavò dell'acido fumarico. Müller, esaminandola più diligentemente, non riuscì a trovarvi l'acido fumarico, ma, distillandola con acqua, n'ebbe dell'acido acetico ed un olio volatile; trattandola coll'etere da prima, ne ricavò 2,2 p. per 100 di una massa estrattiva che conteneva materia colorante, coridalina, una resina, e gli acidi acetico, malico, citrico, tannico e saccarico; ripigliandola coll'acqua ne ottenne 3,4 p. di altra massa estrattiva, consistente in albumina, amido e piccola quantità di acido valerianico; riprendendola coll'acido cloridrico ne ritrasse 15,5 p. di un complesso formato di pectina e di ossalato di calcio. Il residuo che rimase indisciolto nei mentovati solventi, e del peso di 54,2 p., risultò di materia legnosa e di altre sostanze insolubili.

La stessa radice seccata e incenerita fornì 5,9 per 100 di residuo fisso dopo la totale distruzione del carbone. Analizzate le ceneri, diedero, per 100 p. di esse:

Potassa	5,2
Soda	10,4
Calce	8,3
Magnesia	7,5
Allumina	3,8
Sesquiossido di ferro	4,1
Protossido di manganese	0,1
Silice	35,7
Anidride solforica	11,3
» fosforica	9,3
» carbonica	2,0
Cloro	2,3
	100,0

COSALITE (*chim. min.*). — In questo minerale predomina la composizione della galena, con solfuro di bismuto e di argento, ed arseniuro di cobalto. È indistintamente cristallino, apparentemente romboidale. Fragile, con lucentezza metallica, color grigio di piombo. Al cannello palesa la presenza del solfo, dà le reazioni del piombo e del bismuto, e colla soda lascia un globetto di argento. Seguono due analisi del Genth:

	I.	II.
S.	15,59	15,64
As	3,07	5,37
Pb	37,72	33,99
Ag	2,48	2,81
Bi	39,06	37,48
Co	2,41	4,22
	100,33	99,51

Si trova associata tanto col quarzo quanto colla cobaltina nella miniera di Cosala, al Messico.

COSMETICI (*prof.*). — Composizioni le quali hanno ad iscopo di mantenere morbida la pelle ed abbellire il corpo, come pure di correggere le imperfezioni e d'impedire, per quanto si possa, i danni arrecati dal progredire degli anni. Si hanno cosmetici formati di sostanze *innocue*, di cui si può fare uso anche immoderato senza danno della salute; altri che contengono ingredienti venefici, e perciò *pericolosi*, e che non si dovrebbero adoperare se non procedendo con grandi cautele, essendovi il caso che producono lesioni sulla cute, e gravi malattie allorquando vengano assorbiti. Considerazioni igieniche consigliano di non valersi mai di composizioni nelle quali abbiano parte sostanze nocive in alto grado, e perciò si dovrebbero abolire quelli che contengono sali di mercurio, di rame, di piombo, d'argento, arsenico, ecc.; ma, dacchè l'abitudine di valersene si radicò in modo, che per la teletta divennero indi-

Digitized by Google

spensabili, come per tingere barba e capelli, per depilare, per formarne belletti; così, non potendosi impedire l'uso, almeno si dovrebbe aver cura di non giovarsene che con sommo riguardo ed avvedutezza.

Si hanno tre sorta di cosmetici, conforme all'applicazione speciale che se ne fa: quelli per conservare, o colorire, o levare i peli; quelli per mantenere morbida, pulita e liscia la pelle; gli altri infine per togliere l'odore spiacevole del fiato, colorire gli orli delle palpebre, avvivare il vermiglio dei labbri e preservarli dalle screpolature, far apparire più bianca o più rossa la pelle sulle guancie ed in altre parti del corpo che comunemente ed essenzialmente stanno scoperte.

In BELLETTI, in CAPELLI fu già trattato di parecchi di tali cosmetici, e di altri pure si discorrerà partitamente in luogo opportuno. In DENTIFRICII si dirà eziandio di altri speciali cosmetici, coi quali si procura di conservare bianca e più sana la dentatura, e che, adoperati convenientemente, contribuiscono a toglierne l'annerimento ed a rallentare gli effetti della carie.

COSTITUZIONE CHIMICA (*chim. gen.*). — In ogni corpo composto sono da cercare gli elementi componenti, e da determinare le proporzioni quantitative che in esso si contengono; ma, ciò fatto, l'opera del chimico non è ancora compiuta, poichè se la qualità e quantità dei componenti semplici sono le prime due cause essenziali delle intrinseche proprietà di un composto, altre ve ne ha di non minore importanza, ed è il modo col quale gli elementi medesimi sono tra loro mutuamente combinati. La interpretazione del mutuo ordinamento dei singoli costituenti, ossia l'interno edificio delle molecole, è il più arduo problema degli studii chimici; ed i criterii non empirici, che oggi si hanno sopra la razionale costituzione o struttura molecolare dei corpi, si debbono per intiero alla teoria atomica. I principali di questi criterii sono forniti dall'osservare prima di tutto da quali sostanze un dato composto prende origine; poi a quali gruppi atomici può dare nascimento nello scomporsi; indi quali analogie esso abbia con altri composti di costituzione già nota.

Le prime idee che si ebbero sopra la chimica costituzione dei corpi formarono quella dottrina che suol dirsi del *dualismo chimico*, secondo la quale ogni sostanza complessa veniva considerata come una combinazione binaria, nella quale preesistevano in certo qual modo distinto due corpi differenti. Due corpi semplici (si diceva) si uniscono tra loro e formano una *combinazione di primo ordine* ($A+B=AB$) dotata pur essa della proprietà di unirsi con altro composto dello stesso genere per formare una *combinazione di secondo ordine*, che può contenere ora tre, ora quattro elementi, secondo che i due generatori contenevano, o no, uno stesso elemento:

a) $AB + AC = (AB, AC)$ componenti A.B.C.
b) $AB + CD = (AB, CD)$ » A.B.C.D.

Anche i composti di secondo ordine, avendo la proprietà di combinarsi tra loro, producono *combinazioni di terzo ordine*; e così via discorrendo. Cotalchè ogni corpo, massime se inorganico (giacchè nei primordii della chimica scientifica ai corpi così detti organici poco si pensava), veniva riguardato come risultante dall'unione di due costituenti, che erano semplici nei composti di primo ordine, complessi in quelli di tutte le altre categorie. L'acido nitrico comune, a modo di esempio, era considerato composto di secondo ordine, e si ammetteva che in esso esistessero i corpi AzO^5 e HO (antiche formole); come nel solfato di potassa si supponeva esistessero i composti di primo ordine SO^3 e KO.

Berzelius, strenuo sostenitore della teoria dualistica, colla teoria elettro-chimica cercò di dare una soddisfacente spiegazione della costituzione binaria delle sostanze composte, partendo dal fatto, che egli credeva ben provato, della scomposizione di ognuno di essi in due altri meno complessi mercè la corrente elettrica. Secondo questa teoria, la causa fondamentale della combinazione chimica in altro non si faceva consistere che nella polarità elettrica degli atomi, in alcuni dei quali predominava l'elettricità positiva, come in quelli dei metalli e degli ossidi, in altri la negativa, come in quelli dei metalloidi e degli acidi; di più, a seconda del relativo grado di polarità, un dato corpo poteva essere negativo o positivo di fronte ad un altro (1).

Laurent, che insieme con Gerhardt lavorava indefessamente per gettare le fondamenta della chimica unitaria, seppe mostrare quanto fossero arbitrarie le massime cardinali del dualismo chimico. Si asseriva come cosa incontrovertibile, che i sali si ottengono combinando gli acidi colle basi, e si riteneva come ben dimostrato che si possono scomporre e separarne l'acido dalla base in essi preesistenti. Laurent frattanto contrappose, che neppure uno dei mille sali era stato ottenuto per mezzo della diretta combinazione del proprio acido colla propria base, e che non un solo dei tanti acidi conosciuti poteva veramente scindersi in acido e base; perocchè, egli diceva nel suo *Méthode de Chimie* (p. 23) che, allorquando si vuol fare del solfato di potassa, si adopera sempre del solfato d'idrogeno e dell'idrato di potassa, e non dell'acido solforico e della potassa,

(1) A chi la parte storica di questo capitolo sembrasse soverchiamente breve, ricordiamo che l'*Enciclopedia chimica* tratta in articoli separati di ognuna delle teorie nel presente accennate, ed ha un'*Appendice* appositamente riservata per la storia della chimica.

Digitized by Google

come si va dicendo. Con ciò tuttavolta non intese di escludere la possibilità di preparare i sali per mezzo dell'ossido e dell'acido; ma egli volle significare che questo caso, che si citava sì spesso, non mai era stato sottoposto alla pruova sperimentale. Indi fece molto ingegnosamente notare, che se il modo secondo il quale i sali si formano o si scompongono potesse condurci senz'altro a determinare l'ordinamento dei loro atomi, si potrebbe sostenere che il solfato potassico è composto: 1° di solfito e di ossigeno (KO,SO^2+O); 2° di solfuro ed ossigeno ($KS+O^4$); 3° di potassio e del composto $SO^4(K+SO^4)$. Deduzioni tutte che avevano lo stesso fondamento di quella dai dualisti fermamente ritenuta come legittima ed incontrovertibile.

I moderni, abbandonando la teoria del dualismo, hanno saputo far tesoro di un concetto proprio di quella; ed è la preesistenza di certi gruppi atomici, costituiti da una parte degli atomi costituenti, tra loro combinati più intimamente che cogli altri atomi di una medesima molecola; e su questo concetto giustissimo hanno eretta la teoria dei radicali composti. La voce *radicale* venne introdotta nel linguaggio chimico da Lavoisier, il quale considerava tutti i composti contenenti ossigeno quali combinazioni di questo corpo semplice con un *radicale*, che per le sostanze minerali era un altro corpo semplice (per l'acido carbonico il carbonio, per l'acido solforico il solfo, ecc.), e per le sostanze organiche era invece un composto di carbonio, d'idrogeno ed anche di azoto (per l'acido acetico il radicale acetoso, per l'acido malico il radicale malico, ecc.).

Berzelius tenendo, quanto alle attitudini chimiche, i radicali composti in conto di elementi chimici, cercò d'interpretare la costituzione delle sostanze organiche comparandole alle sostanze minerali; ma, tratto dalla sua teoria elettro-chimica a riguardare l'ossigeno come un corpo semplice negativo per eccellenza, e direttamente unito coi radicali semplici nelle sostanze inorganiche, dovè escludere l'ossigeno stesso dal novero degli elementi costituenti dei radicali organici; e per tal ragione assegnò all'acido acetico una costituzione identica a quella dell'acido nitrico:

Az^2O^5+HO = *Acido nitrico* (formole antiche)
$(C^4H^3)O^3+HO$ = *Acido acetico*.

Nel corso di pochi anni (e precisamente dal 1808 al 1835) una serie di belle ed importanti scoperte e la pubblicazione di nuove ipotesi scientifiche fecero rovinare l'edificio per la massima parte artificioso del grande chimico svedese. Ampère e Davy riconobbero che i sali ammoniacali debbono contenere un radicale composto di natura metallica, somigliante ai metalli alcalini; Gay-Lussac scoprì il primo radicale composto, che pose, come tale, ben conosciuto allo stato di libertà (il cianogeno); Woehler e Liebig nel loro bellissimo studio sulle sostanze che derivano dall'acido benzoico ammisero l'esistenza del benzoile $C^{14}H^5O^2$ (antichi simboli); e Bunsen fece dal canto suo conoscere il cacodile C^4H^6Az. Ma prima che quest'ultimo trovato maturasse, due nuove teorie, che dovevano grandemente vantaggiare la scienza chimica, cominciarono a sorgere (verso il 1830) e ad essere professate.

Gay-Lussac e Dumas trovarono che la cera e la essenza di trementina trattate con cloro perdevano dell'idrogeno, e che in luogo di questo corpo semplice entrava nella loro composizione il cloro stesso. Dumas segnatamente riuscì a mettere in chiaro che il cloro non solo, ma ben anco il bromo e l'iodio, e fors'anco l'ossigeno, potevano prendere nei composti chimici il posto dell'idrogeno, per la mutua sostituzione di un atomo dell'un corpo ad un atomo dell'altro; idea questa che fu con felice successo ampiamente svolta e dimostrata da Laurent, che seppe completarla dimostrando, che il corpo clorato che ne risultava aveva una stretta analogia colla sostanza primitiva; cosicchè conveniva riconoscere che il cloro non solo sostituiva l'idrogeno, ma ne disimpegnava anche i particolari ufficii. Non è a dire se Berzelius fosse contrario alla *teoria delle sostituzioni* (metalepsi) sì latamente interpretata; ma cosa ben singolare si fu vedere muoversi Dumas per disapprovare le nuove opinioni di Laurent, e nello stesso tempo compiere la scoperta (1838) dell'acido tricloroacetico, che pienamente le convalidava. Quindi anche Dumas le accettò in tutta la loro estensione, e Berzelius, costretto esso pure ad ammetterle, prese a considerare le sostanze organiche come corpi copulati (*vedi* CONIUGATI O COPULATI CORPI), e rappresentò gli acidi organici con formole modellate su quella dell'acido acetico, che così egli allora scriveva $C^2O^3+C^2H^3+HO$.

Ed eccoci giunti all'origine della seconda teoria, alla quale poco sopra facevamo allusione. Dumas, già noto come risoluto nemico della teoria elettrochimica, previde che le proprietà dei corpi composti, piuttosto che dalla loro elementare composizione, debbono dipendere dal modo con cui gli atomi dei corpi semplici che li costituiscono stanno tra loro mutuamente legati, e fondò la *teoria dei tipi*. Fin da principio si riconobbe la convenienza di distinguere due diverse specie di tipi; al *tipo meccanico* (come aveva pensato anche Regnault qualche tempo avanti) si riferirono tutte quelle sostanze che, sebbene dotate di proprietà tra loro differenti, si componevano di un numero eguale di atomi; invece tutti quei corpi che contenevano un egual numero di atomi e possedevano in pari tempo una certa analogia nelle loro proprietà si riportarono ad un altro tipo, il *tipo chimico*. Le quattro sostanze che

vengono qui appresso, rappresentate tutte colle antiche formole, appartenevano, secondo Dumas, al medesimo tipo meccanico:

Acido acetico	$C^4H^4O^4$.
Acido tricloroacetico . .	$C^4HCl^3O^4$.
Alcole	$C^4H^6O^2$.
Mercaptano	$C^4H^6S^2$.

Ma le prime due sostanze dovevano essere riferite ad un tipo chimico, le altre due ad un tipo chimico diverso.

Laurent, Gerhardt e Dumas si adoperavano a tutt'uomo da un lato a rafforzare sempre meglio le due nuove e ben promettenti teorie delle sostituzioni e dei tipi chimici; ma dall'altro Berzelius e la sua scuola, in verità molto laboriosa, cercava demolirle per reggere in piede il *dualismo;* e quando non potè più coi fatti e colla ragione, ricorse a tali arti, che neppure ad un uomo per tanti titoli illustre come il chimico svedese, possono perdonarsi. Liebig, che andava felicemente generalizzando la teoria dei radicali, si scostò per sempre dai dualisti, e prese a professare le nuove dottrine. Laurent, a chi gli dava del matto (testuale), rispondeva con pubblicare importanti lavori sperimentali e speculativi, che non sempre, è vero, potevano chiaramente intendersi ed intieramente apprezzarsi; e con immaginare l'altra teoria dei *nocciuoli*. L'esperienza a lui aveva rivelato che in tutti i corpi complessi, massime negli organici, alcuni degli elementi costituenti una data combinazione si trovano tra di loro più strettamente combinati che non cogli altri, e stimò opportuno chiamare appunto *nucleo* o *nocciolo* il gruppo formato dai costituenti intimamente tra loro collegati, pensando che tal gruppo non si potesse cambiare che per sostituzione di un elemento ad un altro, ma che se un qualche componente uscisse dal gruppo, il nucleo era bell'e distrutto, ed uno o più nuovi affatto se ne formavano, quindi la combinazione chimica veniva a subire una profonda metamorfosi.

Infrattanto si riconosceva che non solamente era possibile di sostituire in un composto un corpo semplice ad un altro, ma in certi casi un gruppo di più elementi poteva ugualmente sostituirsi ad un elemento (Dumas), e perciò i radicali composti si comportavano nel modo stesso dei radicali semplici. Gerhardt interpretò tal fatto in modo originale e molto ingegnoso. Per esso la più parte delle chimiche reazioni erano doppie scomposizioni vere e proprie, inclusive l'unione diretta di due corpi semplici, atteso il concetto che egli erasi formato della molecola (1):

$$\underbrace{HH}_{\text{1 molecola dell'idrog.}} + \underbrace{ClCl}_{\text{1 molec. di cloro}} = \underbrace{HCl + HCl}_{\text{2 molecole di acido cloridrico.}}$$

Quindi nella sostituzione di un corpo elementare per opera di un gruppo di più elementi egli mostrava, che non era un corpo complesso ed avente una individuale esistenza che entrava in luogo dell'elemento sostituito, ma sibbene un *residuo*, una porzione dei costituenti entrava nella composizione del corpo che subiva la sostituzione. Nella formazione dell'acido nitrobenzoico non era l'acido nitrico che sostituiva l'idrogeno, ma sibbene AzO^4, *residuo* dell'acido nitrico (antichi simboli):

$$C^{14}H^5O^4.H + AzO^4.HO^2 = C^{14}H^5O^4(AzO^4) + HHO^2.$$

Di qui ancora un'altra teoria, quella dei *residui*, che potrebbe anche dirsi una variante di quella dei nuclei, e che fu poi presa come pietra angolare della moderna teorica dei radicali.

Un periodo nuovo comincia in allora per la chimica speculativa, sebbene gli attori sieno quelli stessi fin qui più volte ricordati. Quel profondo pensatore e felice sperimentatore che fu il Laurent, d'altra parte molto oscuro nello esporre le proprie idee, si mise di pieno accordo con Gerhardt, immaginoso ed elegante scrittore, per rovesciare da capo a fondo la nozione dei pesi atomici. Il primo ponderando il meccanismo delle reazioni generali e particolari delle sostanze organiche, il secondo prendendo a guida la legge dei volumi, determinarono le quantità dei corpi che chimicamente si corrispondono; distinsero l'atomo dalla molecola e dall'equivalente; trovarono che le formole debbonsi tutte riferire a 2 volumi di vapore, e che il peso atomico del carbonio è 12 e non 6, quello dell'ossigeno 16 e non 8. Insomma proposero quello stesso sistema di pesi atomici che sono oggi generalmente adottati. Dal nuovo metodo, che si disse anche *sistema unitario*, fu reso manifesto che l'acqua non poteva esistere nè negli acidi, nè negli ossidi; essa non è infatti rappresentata dalla formola $HO(=9)$, ma sibbene da $H^2O^2 = H^2O(=18)$; per conseguenza non può essere contenuta nell'acido nitrico $AzHO^3$ (nuovi simboli), nè nella potassa caustica KHO, che non contengono che un solo atomo d'idrogeno. Essi di più riconobbero che un solo atomo isolato dagli altri può concepirsi, ma non ammettersi come realmente esistente, e la molecola di ogni corpo semplice deve essere per lo meno diatomica:

$$Cl^2 = ClCl = 1 \text{ mol. di cloro.}$$

Parimente la molecola di un radicale libero deve contenere nel massimo stato della sua semplicità due volte il gruppo atomico:

$$CAz.CAz = 1 \text{ mol. di cianogeno,}$$

e sapendo che i corpi tanto più difficilmente si com-

(1) Anche il Graham ebbe simile concetto, considerando l'ossigeno libero formato di OO, e de' due atomi, uno elettropositivo e l'altro elettronegativo.

Digitized by Google

binano quanto più si somigliano, si ebbe modo di spiegare perchè fosse tanto difficile il più delle volte, molte altre volte impossibile, isolare i radicali composti. Quindi innanzi i radicali non dovevano più definirsi: *corpi composti che si comportano come se fossero semplici*; ma sibbene: *gruppi atomici che passano immutati da una molecola in un'altra.*

Gerhardt fece ben più ancora: confortato dagli studii di Williamson sull'etere, che fu riconosciuto doversi rappresentare colla formola $C^8H^{10}O^2$ (simboli antichi) doppia di quella con cui si era fino allora rappresentato, ed appoggiandosi alle risultanze delle proprie ricerche sopra la basicità degli acidi, seppe nella classica opera *Chimie organique* ricondurre la costituzione delle sostanze tutte solamente a quattro *tipi fondamentali.*

Tipi di Gerhardt (1).

1° *Idrogeno* . . .	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	esempio	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}$	*Idruro di etile.*	
2° *Acido cloridrico* .	$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	»	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$	*Cloruro d'etile*	$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$ *Cloruro di potassio.*
3° *Acqua.* . . .	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$	»	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$	*Alcole.* . .	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2$ *Potassa caustica.*
4° *Ammoniaca* . .	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	»	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	*Etilammina.*	

Evidentemente i due primi tipi non erano che una stessa cosa; e perciò furono ridotti a tre: ma in seguito si immaginarono i *tipi misti* ed i *tipi derivati*:

Tipi misti.

Tipo *Idrogeno-acqua* $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$ Tipo *Acqua-ammoniaca* $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Az.\end{matrix}$

Tipi derivati.

Tipo *Acido cloridrico* .	$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	derivato da	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$
» *Acido solfidrico* .	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	»	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$
» *Idrogeno fosforato*	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Ph$	»	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.$

Ma se i dualisti pretendevano con le loro formole così dette *razionali* di rappresentare la costituzione chimica dei corpi, e cercavano con esse di indicare la preesistenza di certi corpi complessi come costituenti prossimi delle combinazioni di ordine superiore, gli *unitarii* invece ammettevano che la costituzione molecolare, altro non essendo che una immagine del vero aggruppamento degli atomi, non poteva in modo alcuno rappresentarsi con formole. Gerhardt opinava a questo proposito, che le formole, in qualunque modo si facessero, non potevano esprimere che delle analogie o delle differenze, ma la vera costituzione chimica non mai, dacchè uno stesso corpo possa rappresentarsi con varie formole a seconda delle reazioni da cui si deducono. L'essenza di mandorle amare potevasi considerare come un idruro del radicale C^7H^5O (simboli moderni), oppure come l'idrato del radicale C^7H^5, secondo che si desumeva la formola dal modo col quale quella essenza si comporta col cloro o coll'anilina.

$$a)\ \underbrace{H.C^7H^5O}_{\text{essenza di mandorle amare}} + ClCl = \underbrace{Cl.C^7H^5O}_{\text{cloruro di benzoile,}} + ClH$$

$$b)\ \underbrace{O.\left\{\begin{matrix}C^7H^5\\H\end{matrix}\right.}_{\text{essenza di mandorle amare}} + Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right. = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^7H^5\\H\end{matrix}\right.}_{\text{benzanilide.}} + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Gerhardt adunque pensava che con una sola formola si potesse rappresentare la costituzione chimica e le proprietà di un dato composto; anzi opinava che ad un medesimo corpo potessero convenire ugualmente più formole tra loro assai diverse.

H. Kolbe, studiandosi di dare alla chimica dualistica una forma più moderna, e non volendo gran fatto piegarsi alle teorie unitarie, si sforzò dapprima di rimettere in onore l'idea che in addietro si avea dei radicali composti, rifiutò poi i tipi e le formole molecolari di Gerhardt; indi fu costretto ad immaginare altri tipi, maggiori per numero, ma molto meno ammissibili di quelli rifiutati. Di ogni composto minerale idrogenato ne fece un nuovo tipo:

(1) Gerhardt nella sua *Chimie organique* adottò gli antichi pesi atomici e le formole antiche; ma nel riassunto generale, col quale terminava il 4° vol. di quella classica opera, pose anche egli O = 16, C = 12, ecc.; indi modificò le formole dei tipi, ponendole in relazione coi nuovi pesi atomici, e scrisse H^2O in luogo di H^2O^2, ecc.

16 DIC 1871

Digitized by Google

tutte le sostanze organiche ternarie le volle derivate per sostituzione dal tipo acido carbonico $(C^2O^2)O^2$ che sostituì per tal modo al tipo $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$: e i composti organici solforati e fosforati li volle riferire alle corrispondenti combinazioni minerali. Quanto in tanti non utili cambiamenti ci guadagnasse la scienza è facile giudicare, e meglio apparisce dalla scarsità di seguaci che le opinioni del Kolbe trovarono ovunque.

Gli studii sulla basicità degli acidi, e singolarmente quelli sugli alcoli poliatomici, dovuti in gran parte a Wurtz e Berthelot, fruttarono alla chimica il concetto fondamentale dell'atomicità, che da Cannizzaro venne tosto esteso dagli alcoli ai metalli. Cioè si cominciò a misurare la capacità di combinazione degli atomi elementari dal numero di atomi d'idrogeno con cui sono capaci di combinarsi; e tale capacità di combinazione, che prima si disse *atomicità*, più propriamente oggi si chiama *valenza*.

Intanto che le nuove nozioni andavano estendendosi, un nuovo fatto venne a consolidarle; Kekulé riconobbe il carbonio come elemento tetravalente; ed ai tre tipi fondamentali di Gerhardt ne aggiunse un quarto, il tipo

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C = \text{carburo d'idrogeno.}$$

Verso la metà del nostro secolo grande era ancora la divisione tra i chimici: i sostenitori delle antiche dottrine, insieme con Kolbe ed i suoi pochi seguaci, consideravano le loro formole razionali quali *formole di costituzione*, mentre Kekulé ed i continuatori della scuola di Gerhardt opinavano che per mezzo di formole, qualunque esse si fossero, non si potesse rappresentare che le metamorfosi chimiche dei corpi, e punto l'intima loro costituzione. Ma la più parte dei cattedratici e dei trattatisti seguivano ora le antiche, ora le moderne teorie, secondo che ad essi tornava più comodo. Quando Adolfo Wurtz si diede allo studio dell'isomeria dei carburi d'idrogeno, e Berthelot (che professava e professa tuttavia opinioni speculative affatto contrarie a quelle del suo compatriota) prese a studiare la sintesi delle sostanze organiche, coi felici risultamenti ai quali ambedue riuscirono la scienza fu arricchita di nuove ed importanti cognizioni pratiche, e fu sparsa gran luce per tutto il dominio della chimica.

L'isomeria dei corpi organici in ispecial modo condusse Butlerow, chimico russo, ad interpretare la *struttura chimica* o *molecolare* dei corpi medesimi, indagando il modo di reciproca unione in cui gli atomi elementari stanno tra loro in ogni molecola, o, in altri termini, stabilendo le relazioni che esistono tra gli atomi costituenti le combinazioni e determinando le loro posizioni relative. Erlenmeyer non trovò nè comodo nè utile usare la voce *struttura* in luogo dell'altra generalmente usata (*costituzione*); la nuova denominazione, a dir vero, presupporrebbe una qualche nozione sulla forma degli atomi e la loro posizione nello spazio; l'antica, in vece, poggiando sopra le risultanze sperimentali, non implica alcun concetto della forma e posizione degli atomi, e perciò conduce a formole comparative che possono rendersi sempre migliori col progredire delle cognizioni di fatto. Quindi lo stesso Erlenmeyer dichiarava doversi intendere per *costituzione relativa* di una combinazione chimica la reciproca saturazione delle affinivalenze dei singoli componenti la combinazione stessa.

Cammin facendo, nel tracciare questo breve riassunto delle principali e più serie controversie che si sono agitate relativamente alla chimica costituzione, siamo giunti ai tempi presenti, nei quali è impossibile non riconoscere, che se vuolsi avere una adeguata idea dell'intima costituzione delle sostanze, spiegarne i casi d'isomeria, e comprendere le ragioni delle loro essenziali proprietà, conviene seguire il principio della *valenza*, la cui base fondamentale è data dall'esperienza.

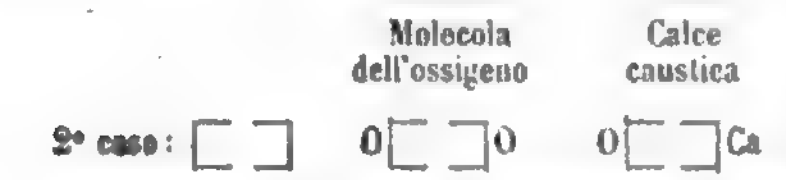
Un radicale, sia semplice o composto, di cui un atomo si unisce con un atomo d'idrogeno o di un altro corpo a quest'ultimo analogo, oppure sostituisce un atomo d'idrogeno, vien detto *monovalente*; se si combina con due, e sostituisce due atomi d'idrogeno, dicesi *bivalente*; se tre, *trivalente*; se quattro, *tetravalente*, ecc. Rappresentiamo ora un radicale monovalente con una linea —; i bivalenti con due linee parallele riunite per mezzo di un'altra linea perpendicolare ⊏; i trivalenti con tre linee insieme unite ⊢; i tetravalenti con quattro ⊞, ecc. ecc.

La combinazione di due radicali semplici monovalenti pel solito dà luogo ad un solo composto: per esempio, l'idrogeno unendosi col cloro non può formare che acido cloridrico, che si rappresenterà nel modo seguente HCl — —, da cui si appalesa che la capacità di combinazione di uno dei componenti è soddisfatta da quella dell'altro.

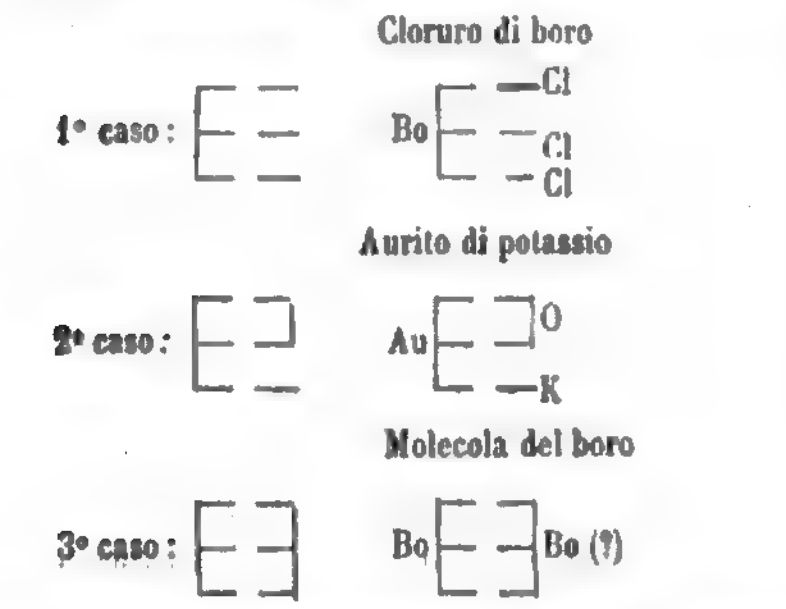
La valenza dell'ossigeno e del solfo essendo doppia di quella dell'idrogeno, per essi, come per tutti i radicali bivalenti, le due unità di combinazione potranno venir soddisfatte o da 2 atomi di un corpo monovalente, o da un solo atomo di un radicale divalente:

		Acqua	Potassa caustica
1° caso:	⊏ — —	O ⊏ —H —H	O ⊏ —H —K

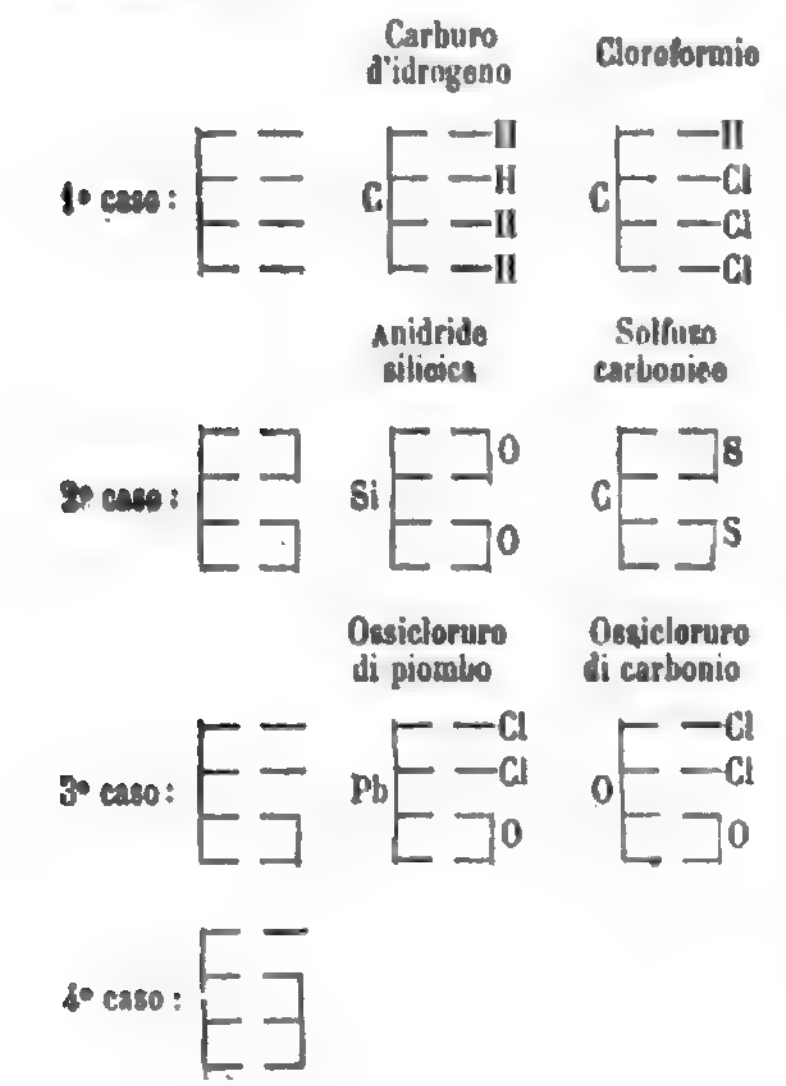
Digitized by Google

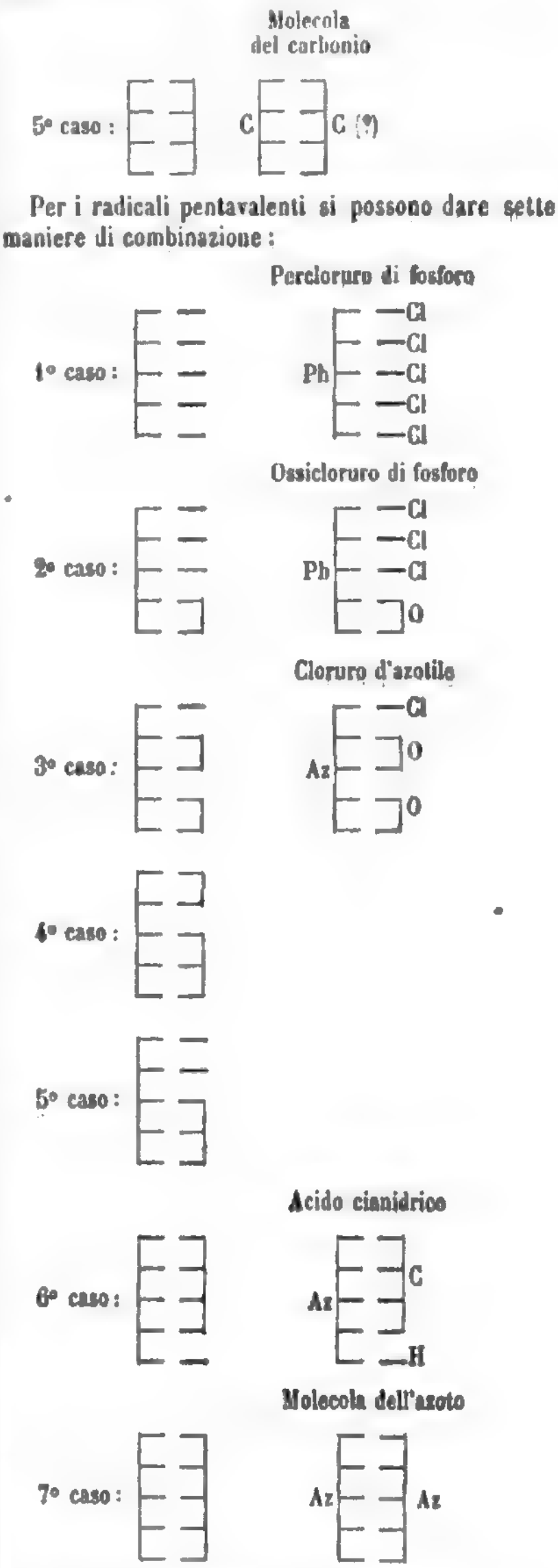


La combinazione di due radicali semplici trivalenti può dar luogo invece a tre casi: 1° unione di un atomo di un elemento trivalente con 3 at. di un corpo monovalente; 2° con 1 atomo di un radicale bivalente ed 1 at. di un monovalente; 3° con 1 at. di un altro radicale trivalente.



I composti più semplici dei radicali tetravalenti possibili possono formarsi per cinque diverse maniere di combinazione, cioè le loro affinivalenze possono essere soddisfatte: 1° da 4 at. monovalenti; 2° da 2 at. bivalenti; 3° da 1 at. bivalente e da 2 at. monovalenti; 4° da 1 at. trivalente e da 1 at. monovalente; 5° da un solo at. tetravalente.





La chimica costituzione subordinata alla nozione della valenza risponde pienamente alle leggi della meccanica elementare; dappoichè le affinivalenze altro non sono che le risultanti della energia chimica dei singoli elementi; e conforme tal maniera

di considerare la combinazione, in ogni molecola si ha un caso di equilibrio meccanico, in quanto che la valenza di un radicale viene soddisfatta o controbilanciata da equivalente energia spiegata da uno o più atomi di altri corpi.

Ma qui cade in acconcio di mettere avanti un fatto, che a prima vista potrebbe essere creduto in contraddizione con ciò che sopra abbiamo già stabilito circa alla valenza. Il solfo è un corpo bivalente, e perciò contrae combinazione con 2 atomi di idrogeno (acido solfidrico = $S\left[\begin{matrix}-H\\-H\end{matrix}\right)$, e con 1 solo at. di ossigeno pur esso bivalente; se non che noi conosciamo l'acido solforico, contenente per ogni atomo di solfo 4 at. di ossigeno e 2 at. d'idrogeno; cioè si hanno 8 affinivalenze dell'ossigeno, che non possono certamente essere soddisfatte da un solo at. di solfo e da 2 at. d'idrogeno. Ma l'esperienza ci mostra che gli atomi di un radicale si possono unire tra loro, formando *catene atomiche*, saturando parzialmente ed a vicenda le loro affinivalenze, e perciò l'obbiezione è rimossa. Il ferro, per es., è un metallo tetravalente, ma nei sali ferrici o al massimo di ossidazione si trovano sempre 2 at. di ferro, insieme uniti, e il gruppo Fe^2, in luogo di esercitare otto affinivalenze inverso gli altri costituenti, ne spiega costantemente sei soltanto, poichè i 2 atomi di ferro *fanno tra loro una catena*, sono, cioè, l'uno all'altro saldati insieme per mezzo di un'affinivalenza, cosicchè due delle loro unità di combinazione sono di per se stesse soddisfatte, e non ne possono rimanere libere per i corpi combinati col gruppo Fe^2 che sei.

Bisolfuro di ferro

$$Fe\left[\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right.\quad Fe\left[\begin{matrix}\ \ ]S\\\\\ \ ]S\end{matrix}\right. = FeS^2$$

Percloruro ferrico

$$Fe\left[\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-Cl\\\end{matrix}\right.\quad \left.\begin{matrix}Cl-\\Cl-\\Cl-\end{matrix}\right]Fe = Fe^2Cl^6.$$

Ora i 4 at. di ossigeno nell'acido solforico formano due catene $O\left[\begin{matrix}\\\ \ ]O\end{matrix}\right.$, ognuna delle quali ha due sole affinivalenze libere; quindi la formola di costituzione dell'acido solforico è la seguente:

$$\begin{matrix}O\left[\begin{matrix}-H\\\ \ ]O\end{matrix}\right.\\ S\left[\begin{matrix}\\\ \ ]O\end{matrix}\right.\\ O\left[\begin{matrix}\\-H\end{matrix}\right.\end{matrix} = SO^4H^2.$$

Il carbonio essendo tetravalente, per formare normalmente un composto richiede quattro unità di combinazione per saturarsi; ma allorquando non più un solo atomo, ma due atomi di carbonio entrano nella stessa molecola, bastano ora sei, ora quattro ed anche due sole affinivalenze per avere un corpo saturo. Questo chiaramente rivela che i due atomi sono capaci di unirsi direttamente tra di loro per formare una catena, e secondo che l'unione loro e la reciproca saturazione che ne consegue è più o meno intima, possono rimanere libere sei, quattro o due affinivalenze;

$$(C^2)^{vi} = C\left[\begin{matrix}\\\\\ \ ]C\end{matrix}\right. \qquad \text{Es.} \qquad C\left[\begin{matrix}-H\\-H\\-H\end{matrix}\right.\quad \left.\begin{matrix}H-\\H-\\H-\end{matrix}\right]C = \textit{Metile}.$$

$$(C^2)^{iv} = C\left[\begin{matrix}\\\\\ \ ]C\end{matrix}\right. \qquad \text{Es.} \qquad C\left[\begin{matrix}-H\\-H\end{matrix}\right.\quad \left.\begin{matrix}H-\\H-\end{matrix}\right]C = \textit{Etilene}.$$

$$(C^2)'' = C\left[\begin{matrix}\\\\\ \ ]C\end{matrix}\right. \qquad \text{Es.} \qquad C\left[\begin{matrix}-H\\\\\ \ ]C\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\\\\H-\end{matrix} = \textit{Acetilene}.$$

Digitized by Google

Quanto più elevata la valenza di un corpo, tanto più è pronunziata l'attitudine in esso a formare catene di 2, 3, 4 ecc. atomi; quindi il carbonio unito coll'ossigeno e coll'idrogeno dà origine a quel numero sterminato di combinazioni che diconsi *sostanze organiche*.

È già noto che dei varii atomi componenti una molecola, ve ne sono alcuni che tra loro costituiscono un gruppo capace di mantenersi immutato in molte reazioni, e di passare senza alterarsi da una molecola ad un'altra. Tali gruppi atomici sono quelli ai quali oggi si dà il nome di *radicali composti*, la cognizione dei quali rende più facile lo interpretare la costituzione dei composti meno complessi, e più semplici le loro formole. Nell'acido solforico, per es., ognuno dei due atomi d'idrogeno è unito con un atomo di ossigeno, cosicchè in quell'acido esistono due gruppi OH, o, come si dice, due volte il radicale *ossidrile* monovalente; perciò la formola dell'acido solforico si può scrivere nel modo seguente:

$$\left.\begin{matrix}(\acute{H}O)\\(\acute{H}O)\end{matrix}\right\}O \quad S \quad O = (S\overset{\prime\prime}{O}{}^2)\left\{\begin{matrix}(O\acute{H})\\(O\acute{H})\end{matrix}\right..$$

L'acidità delle combinazioni tutte o la loro basicità, secondo le combinazioni sono basiche o acide, viene determinata dal numero di gruppi di ossidrile che in esse si contengono:

Acidi monobasici	$\acute{R}.(O\acute{H})$	esempio	*Acido nitrico*	$AzO^2(O\acute{H})$
» *bibasici*.	$\overset{\prime\prime}{R}.(O\acute{H})^2$	»	» *solforico*. . . .	$SO^2\left\{\begin{matrix}(O\acute{H})\\(O\acute{H})\end{matrix}\right.$
» *tribasici*	$\overset{\prime\prime\prime}{R}.(OH)^3$	»	» *fosforico*. . . .	$PhO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$
» *tetrabasici*	$\overset{IV}{R}.(OH)^4$	»	» *silicico*	$Si\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH.\end{matrix}\right.$
Basi monoacide.	$\acute{M}.(O\acute{H})$	»	*Potassa caustica*. . . .	$K.(O\acute{H})$
» *biacide*	$\overset{\prime\prime}{M}.(OH)^2$	»	*Calce idrata*	$\overset{\prime\prime}{Ca}.\left\{\begin{matrix}(O\acute{H})\\(O\acute{H}).\end{matrix}\right.$

Una molecola adunque è satura quando tutte le affinivalenze degli atomi che la compongono sono soddisfatte; se perde una parte dei suoi componenti, il suo residuo agisce come un radicale mono- bi- trivalente, ecc., secondo che la molecola ha perduto 1, 2, 3 affinivalenze, ecc. L'ossidrile OH non è che acqua meno 1 at. d'H:

$$H^2O - H = (O\acute{H}),$$

e come l'ossidrile si formano molti altri radicali:

Radicali monovalenti.

$C^2H^4 - H = C^2H^5$	*etile.*
$C^2H^4O^2 - H = C^2H^3O^2$	*ossacetile.*
$HAzO^3 - OH = AzO^2$	*azotile.*

Radicali divalenti.

$C^2H^6 - H^2 = C^2H^4$	*etilene.*
$CO^2 - O = CO$	*carbonile.*
$C^4H^6O^4 - (HO)^2 = C^4H^4O^2$	*succinile.*

Stabilite queste massime generali circa la costituzione chimica in generale, non ci sarebbe possibile entrare nei particolari relativi alla costituzione chimica delle singole categorie naturali dei composti chimici senza avere trattato prima di una questione molto seria, che verte oggi fra i chimici, circa alla variabilità della valenza di uno stesso elemento.

L'iodio è un elemento monovalente al pari del cloro e degli altri alogeni; quindi i suoi composti corrispondono in generale alla formola R'I. Il protocloruro d'iodio ICl rientra appunto nella formola generale, ma da essa si allontana affatto il tricloruro d'iodio ICl^3, come se ne allontana l'iodale triacetico $I.(C^2H^3O^2)^3$ ed altri corpi consimili recentemente preparati da P. Schutzenberger; per interpretare la costituzione dei quali i chimici in generale inclinano ad ammettere che l'iodio sia monovalente nel suo protocloruro, negl'ioduri, ecc., e trivalente nel tricloruro, nell'iodale triacetico, ecc.

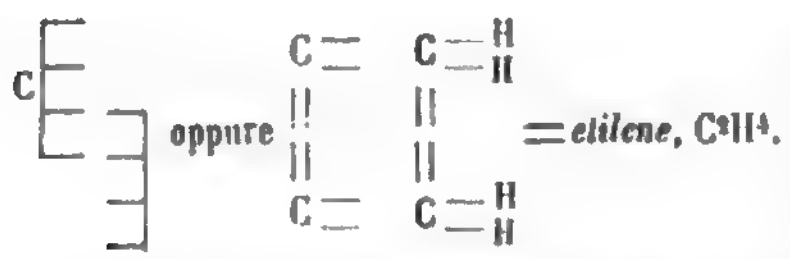
Parimente l'azoto può contrarre combinazioni con tre atomi d'idrogeno, o di cloro, e mostrarsi triva-

Digitized by Google

lente; mentre nel cloruro di ammonio essendo unito con 5 atomi monovalenti, siamo costretti a considerarlo come pentavalente:

$\overset{\text{III}}{\text{Az}}\text{H}^3$ = *ammoniaca* $\overset{\text{V}}{\text{Az}}(\text{H}^4\text{Cl})$ = *cloruro d'ammonio.*

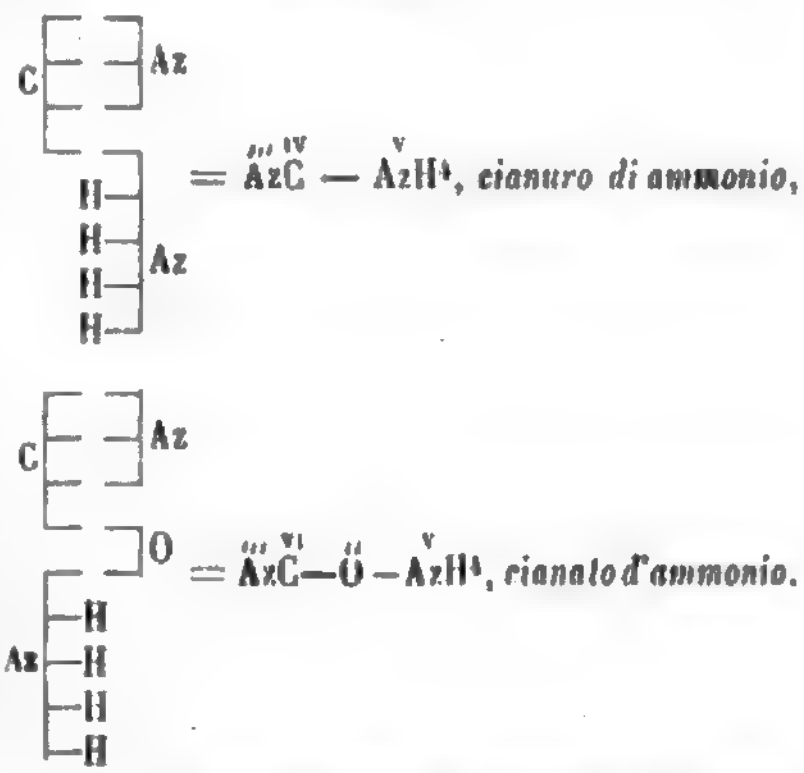
Di qui l'opinione generalmente invalsa che la valenza non sia una proprietà assoluta, ma invece possa variare in uno stesso elemento, a seconda delle circostanze. A tale opinione, sebbene divisa dai primi maestri della chimica moderna, noi non possiamo piegarci, stante che la variabilità della valenza di alcuni corpi semplici ci sembri più apparente che reale. Ci giovi a tal riguardo ricordare come, pochi anni indietro, si ritenesse da tutti, che due diverse valenze possedeva il carbonio; il quale sebbene positivamente di natura sua tetravalente, in alcune delle sue combinazioni, quasi a mo' di eccezione, *appariva* bivalente. Il carbonio *apparisce* bivalente nell'etilene C^2H^4 ed in altri composti contenenti 2 at. di carbonio; ma tosto che da Kekulé e da Couper singolarmente fu riconosciuta negli atomi elementari l'attitudine di saldarsi in catene tra loro, neutralizzando mutuamente una parte della rispettiva valenza, si potè in modo assoluto affermare che il carbonio spiega sempre una medesima valenza; è cioè tetravalente anche nell'etilene e nei composti consimili, come graficamente si esprime collo schema seguente:



Ora, non sappiamo capacitarci come ciò che vale per il carbonio non debba del pari valere per l'azoto, che dalla più parte dei chimici si continua a considerare come dotato di duplice valenza; trivalente, come sopra dicemmo, in quelle combinazioni nelle quali esso è unito a tre atomi di un elemento, o di tre gruppi atomici monovalenti; pentavalente quando è unito con cinque.

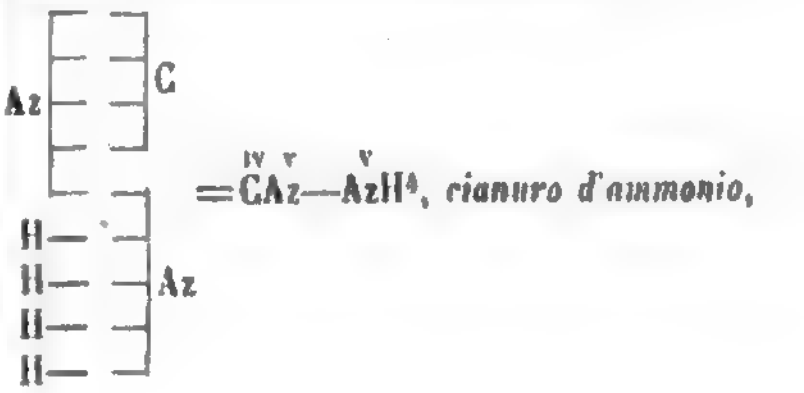
Secondo cotal maniera di vedere, si darebbero ancora alcuni casi, nei quali una stessa molecola contenendo 2 atomi di azoto, uno di questi sarebbe trivalente, l'altro pentavalente. E noi ci facciamo assai specie perchè, procedendo dello stesso passo, non sia stato ancora asserito che l'azoto è divalente nel biossido di azoto AzO, e monovalente nel protossido Az^2O!

Noi non vediamo alcuna necessità di supporre che l'azoto sia ora trivalente, ora pentavalente; anzi siamo pronti a sostenere che anche allorquando *sembra* che gli atomi di tale elemento non ispieghino che tre unità di combinazione, anche allora l'atomo dell'azoto è sempre pentavalente. La ragione dell'apparente trivalenza dell'azoto si trova nella riunione di due atomi di azoto, i quali costituendo in catena, come fanno quelli del carbonio, del ferro e di molti altri corpi indecomposti, la loro rispettiva valenza viene ad essere mutuamente soddisfatta. Come esempio della coesistenza dell'azoto trivalente e pentavalente si cita dagli autori il cianuro ed il cianato di ammonio, che si rappresentano perciò colle formole di costituzione:

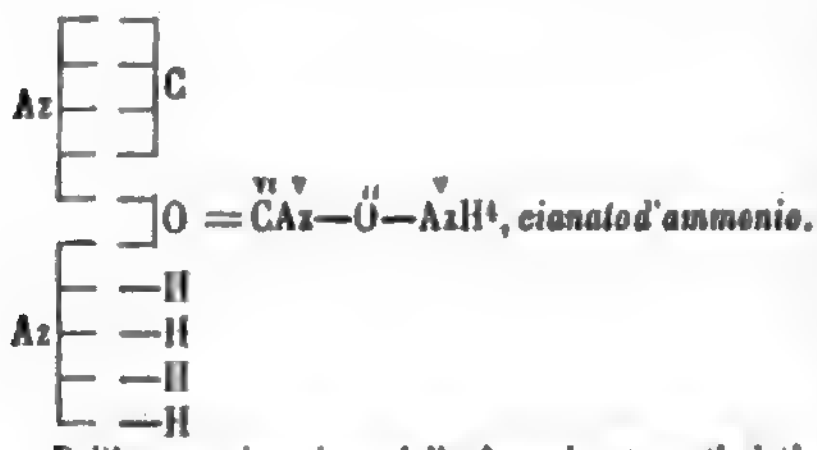


Ma non c'è alcun fatto che giustifichi la gratuita supposizione che fanno, ammettendo che in queste due sostanze un atomo di azoto presenti una valenza diversa dall'altro. Anzi, a parer nostro, tutti e due gli atomi dell'azoto contenuti nella molecola dei due citati composti, dei loro derivati e dei loro consimili, dispiegano la pentavalenza, che rappresenta la vera e propria capacità di combinazione dell'azoto; e da tale maniera di vedere è offerta occasione di dare legittima e naturale spiegazione della loro struttura molecolare e delle proprietà loro; mentre il supporre in quell'elemento una duplice valenza altro non è che un ripiego artificioso, ma oramai affatto inutile.

Le vere formole di costituzione spettanti al cianuro ed al cianato di ammonio sono adunque le seguenti, nelle quali l'azoto figura unicamente qual radicale pentavalente, come realmente è:



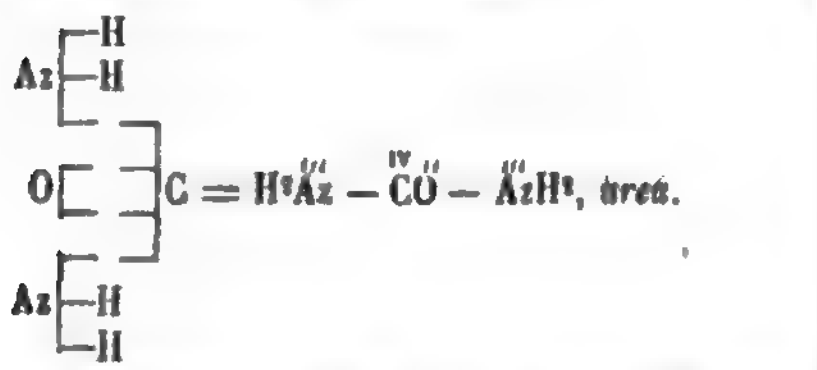
Digitized by Google



$= \overset{IV}{C}\overset{V}{Az}—\overset{II}{O}—\overset{V}{Az}H^4$, *cianato d'ammonio.*

Dall'attenta ispezione delle formole presenti si rileva come nel cianuro ammonico i due atomi dell'azoto sieno tra loro insieme saldati per mezzo di un'unità di combinazione, similmente a ciò che avviene negli azoderivati in generale.

Il cianato ammonico, come è noto, convertesi in urea; ed in quest'ultimo corpo, coloro che valutano la valenza dell'azoto per quello che sembra a prima vista e non per quello che realmente è, sono obbligati di supporre due atomi di azoto ambedue trivalenti. Tale supposizione frattanto implica due errori; il primo sta nella trivalenza dell'azoto che, come abbiamo detto, non è che apparente; il secondo nel ritenere che la molecola dell'urea sia da riferirsi ad una *catena aperta*. La formola, infatti, che la più parte dei chimici assegnano all'urea è la seguente, e rappresenta una catena aperta:



$= H^3\overset{III}{Az} - \overset{IV}{C}\overset{II}{O} - \overset{III}{Az}H^3$, *urea.*

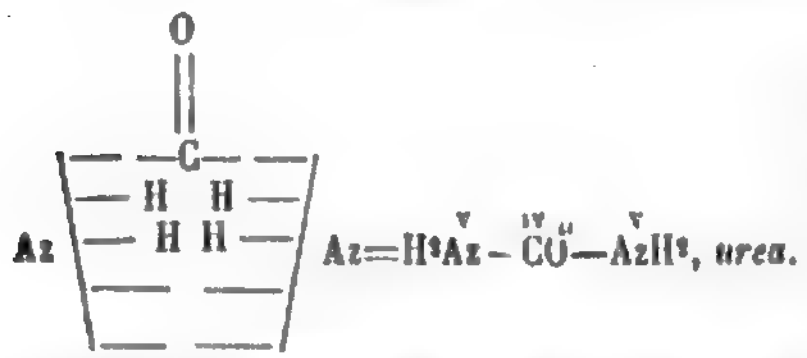
Ma riconosciuta costante la pentavalenza dell'azoto (1), la molecola dell'urea non può riferirsi che ad una *catena chiusa*, come è reso manifesto dalle formole qui appresso:

(1) Siamo perfettamente d'accordo col ch. scrittore di questa esposizione sul punto che un corpo elementare possegga sempre tutte le atomicità le quali può sviluppare nelle sue combinazioni, e che quindi l'azoto sia pentatomico tanto allorchè è combinato coll'idrogeno nell'ammoniaca, quanto nel caso della sua massima saturazione col mezzo dell'ossigeno. Tuttavolta non crediamo che abbiano torto interamente quegli autori i quali suppongono che un corpo possa comportarsi con valenze diverse, a norma della natura degli altri corpi con cui si unisce chimicamente; purchè si accetti la loro opinione in un dato senso, piuttostochè in altro; cioè si ammetta che rispetto a certi elementi si mostri meglio disposto a rendere attive parte delle sue valenze, di quello che a palesarle tutte. Nell'ammoniaca l'azoto procede come trivalente, cioè, rispetto all'idrogeno è piuttosto trivalente che pentavalente; e ciò sembraci confermato dal fatto, che non si giunse mai a saturarlo dell'idrogeno stesso, e non si può nemmanco applicarvi l'atomo che occorrerebbe per la quarta atomicità, se non intervengono speciali influenze, come nei sali di ammonio. Nei quali, se pur l'azoto rimane saturo, si deve attribuire la causa a quella prevalenza, non peranco studiata attentamente, per cui certi corpi, venendo in contatto, tendono a ridursi, e si riducono in *gruppi prevalenti*, svegliando le atomicità assopite, ovvero procedendo in opposto delle più energiche. E perchè siamo compresi più chiaramente, alludiamo al caso dei sali doppii, pei quali le sostituzioni di radicali più gagliardi non succedono, ed a quelli dei composti binarii, in cui un radicale più debole si sostituisce al più forte, fino alla parziale espulsione, o acciò si formi il *gruppo prevalente*. Esempi moltissimi ci sono forniti in proposito dalla chimica, e tra di essi citiamo solo, per amore di brevità, la reazione tra l'ossido di mercurio ed il cianuro di potassio, onde si rende libera parte del potassio in istato di ossido; quella tra l'idrato aurico ed i cianuri alcalini e terroso-alcalini, per cui s'ingenerano auricianuri doppii; l'altra del protocianuro di cobalto col cianuro di potassio e l'acqua, per cui questa è decomposta con isvolgimento d'idrogeno, affinchè possa avere nascimento il cobalticianuro di potassio; in ultimo quella tra la potassa ed il ferrocianuro di potassio, nel che il potassio non vale a spostare il ferro per ottenerne solo cianuro di potassio. Nè tale maniera anomala di procedere si osserva solo nei cianuri, dacchè si replica in più occasioni in certi cloruri, in certi solfiti doppii, ecc.

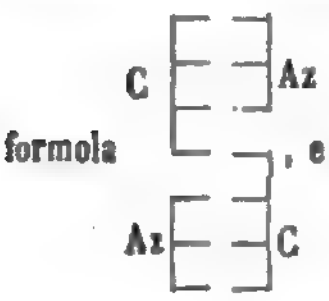
L'inclinazione a formarsi dei *gruppi prevalenti* parci bastevole a spiegare con qualche sufficienza come l'azoto, triatomico nell'ammoniaca, passi a pentatomico nel cloruro di ammonio. E che realmente, in combinazione coll'idrogeno, l'azoto spieghi di preferenza una delle sue atomicità, e tenga semispente le altre due, e quasi, stiamo per dire, in condizione tutta speciale, ci è fatto palese dall'andamento delle sostituzioni nelle basi azoetileniche. Le diammine etileniche possono ricevere, come è noto, i radicali alcolici in surrogazione dell'idrogeno loro rimanente: dalla diammina monoetilenica $Az^2C^2H^4,H^4$ si hanno la monoetilenica dietilica $Az^2C^2H^4,(C^2H^5)^2,H^2$; la tetraetilica $Az^2C^2H^4(C^2H^5)^4$, e così la sostituzione rimane compiuta. Ma qualora si operi sugli ammonii corrispondenti, come sull'ioduro di etilenetetretilammonio $Az^2C^2H^4(C^2H^5)^4H^2,I^2$, sebbene si possa giungere alla totale surrogazione dell'idrogeno ammonico, tuttavolta ciò si fa con qualche differenza, la quale consiste in ciò, che mentre per l'idrogeno annesso ad Az^2 della diammina non si effettua che tra doppio atomo e doppio atomo [$(C^2H^5)^2$ per H^2], per l'idrogeno ammonico può avvenire tra atomi scempi, tanto da avere il composto

$$Az^2C^2H^4(C^2H^5)^4,(C^2H^5)H,I^2.$$

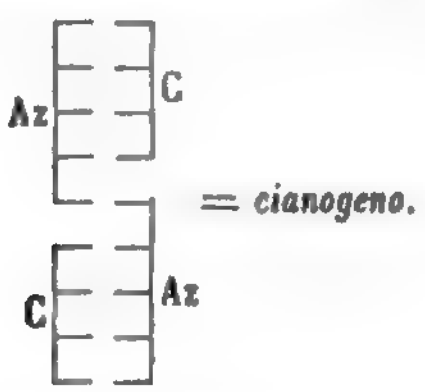
Digitized by Google



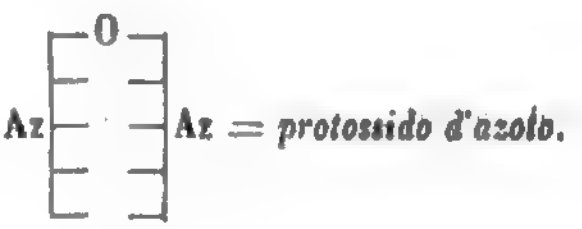
Meritevole di speciale attenzione è il cianogeno dai chimici di preferenza rappresentato coll'erronea

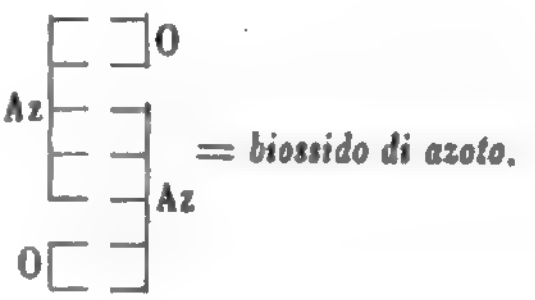


formola , e perciò considerato come un *dicarbonile*, mentre non è che un monocarbonile: ossia, in luogo di avere i due atomi di carbonio tra loro insieme saldati per un'affinivalenza, ha i due atomi del carbonio l'uno dall'altro indipendente.



Come anche è da notare che, mentre colla supposta trivalenza dell'azoto non si ha modo di dare una razionale interpretazione della struttura molecolare del protossido e del biossido di azoto, l'applicazione del principio da noi sostenuto dà chiara ragione dell'equilibrio molecolare proprio ai sistemi Az^2O e Az^2O^2:



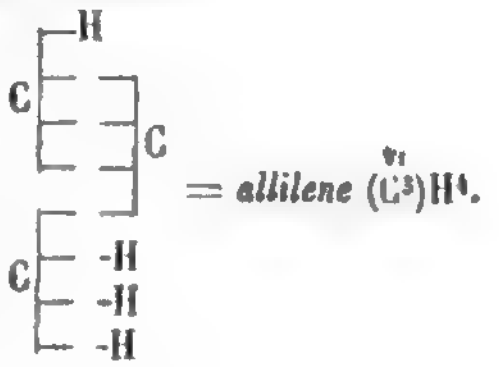


Basti per ora della valenza dell'azoto e dei corpi elementari affini, per i quali ci pare di avere abbastanza dimostrato che non è necessario ammettere variazione di valenza; e diciamo due parole della valenza dell'iodio e dei corpi monovalenti consimili, dagli autori citata come esempio di elemento monovalente e trivalente ad un tempo; a motivo della esistenza di un tricloruro (ICl^3) e di varie altre combinazioni somiglianti.

Nel tricloruro d'iodio si trovano 3 atomi di cloro insieme riuniti, come nel clorato potassico si trovano 3 at. di ossigeno, ed in tanti altri composti si trovano 2, 3 e più atomi di uno stesso elemento *formanti una catena*. Ed è un fatto bene accertato che un gruppo di 3 at. di ossigeno in alcune combinazioni presenta solamente due affinivalenze libere, come un solo atomo di ossigeno:

$$\underbrace{\acute{K}—\overset{\prime\prime}{O}—\overset{\prime\prime}{O}—\overset{\prime\prime}{O}—\acute{Cl}}_{\text{clorato potassico.}} = (\overset{\prime\prime}{O}^3).\acute{K}\acute{Cl}$$

Lo stesso è del gruppo C^3, che in varii corpi spiega quattro sole affinivalenze libere, come un solo atomo di carbonio:



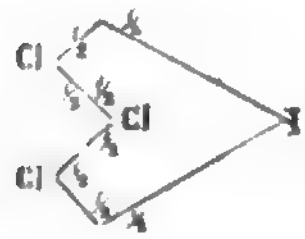
Dunque l'idrogeno negli ammonii è in doppia funzione; per tre atomi doppii segue la reazione dello stato di condensazione dell'azoto, e per i due atomi rimanenti non la segue, e sembra ubbidire piuttosto all'influsso del radicale salificante.

Un'altra considerazione riferiremo ancora, e ciò basterà affine di non oltrepassare i limiti di una nota.

Il solfo, il selenio si comportano come diatomici, a somiglianza dell'ossigeno a cui s'infamigliano; nondimeno paiono capaci di sviluppare in certi casi un'atomicità doppia della loro consueta, dacchè si conoscono un seleniuro tetraetilico ed un solfuro. Posta adunque la possibilità in essi di procedere come tetratomici (possibilità che l'ossigeno deve pure condividere), non si potrebbe intendere come si dimostrino sempre biatomici, fatta la eccezione accennata, se non ammettendo che contengano due valenze attive e due passive, le prime sempre in operazione, le seconde non manifestabili che per istimolo di qualche radicale. (Fr. S.).

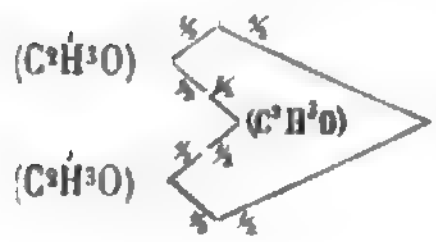
Digitized by Google

Ora, come tutti ammettono che tre atomi di ossigeno, di carbonio, ecc. si saldino insieme, uno saturando una parte della valenza dell'altro in modo che la catena che ne risulta conservi libere tante affinivalenze quante un solo atomo di ossigeno, di carbonio, ecc.; noi siamo autorizzati a pensare che tre atomi di cloro possano saldarsi insieme, l'uno soddisfacendo una porzione della valenza dell'altro; per guisa tale che il gruppo o catena atomica Cl^3 eserciti inverso un secondo corpo semplice una sola affinivalenza come un solo atomo di cloro:



= *tricloruro d'iodio.*

Secondo questa maniera di vedere, all'iodale triacetico, da P. Schutzenberger rappresentato colla formola $I'''.(C^2H^3O)^3$, basata sopra la supposta trivalenza dell'iodio, deve essere assegnata la formola:



= *iodale triacetico.*

Ad alcuno certamente verrà in animo di oppugnare che la valenza del cloro, degli altri alogeni e congeneri possa essere soddisfatta ad un tempo da due atomi, perchè sono monovalenti. Ma ciò non regge, imperocchè nello stato attuale della scienza il meglio da fare è di considerare gli atomi quali centri di attività, e l'affinità, da cui direttamente dipende la valenza, quale una risultante vera e propria.

Ora la meccanica elementare insegna che ogni risultante può decomporsi in due o più componenti; quindi è logico il concetto su cui si fonda la nostra tesi, e che si riassume nello schema (1):

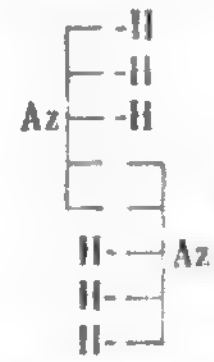
In conclusione noi crediamo che la valenza dei corpi elementari sia una proprietà assoluta, e riteniamo che adottando un principio a questo contrario non si possa giustamente interpretare la chimica costituzione dei corpi composti.

Applicando alla investigazione della struttura molecolare, o costituzione chimica che dir si voglia, il principio della costante valenza dei corpi, singolarmente per i corpi nitrogenati, le formole di alcune sostanze corrispondono a quantità ponderali doppie di quelle oggi adottate. Abbiamo già veduto che il biossido di azoto, comunemente rappresentato dalla formola AzO, invece devesi rappresentare coll'altra

formola

: lo stesso è per l'ammoniaca,

la cui molecola è fatta oggi uguale a AzH^3, e che devesi rappresentare colla formola:



= Az^2H^6,

che è doppia della prima. Deesi del pari raddoppiare la formola dell'ossido di carbonio, se vuolsi avere la fedele immagine dello stato di equilibrio (sia pure equilibrio poco stabile) in cui si trovano in quel composto gli atomi del carbonio e dell'ossigeno;

= C^2O^2, *ossido di carbonio,*

e, ciò fatto, è tolto per sempre di mezzo l'*unico esempio della pretesa divalenza del carbonio*, che è sempre ed in modo assoluto tetravalente.

La necessità di raddoppiare la formola dell'ammoniaca e di altre sostanze gasose è stata già da tempo riconosciuta da J. W. Gunnig (1867), in seguito a molte e sottili considerazioni teoriche di un genere affatto diverso dalle nostre. Secondo questo egregio scienziato, i chimici oggi confondono insieme la molecola fisica colla molecola chimica, poichè prendono per punto di comparazione del peso molecolare la quantità dei corpi che allo stato gaseso occupano lo stesso spazio occupato da due pesi proporzionali d'idrogeno.

Il peso specifico dell'idrogeno essendo 1, quello

(1) La divisione di una monovalenza in due semivalenze è tutta propria del ch. Autore. (Fr. S.).

Digitized by Google

dell'ammoniaca è = 8,5, quello del cloruro di ammonio è = 13,25, ecc.; ma la molecola dell'idrogeno è $H^2=2$, ossia il valore minimo della molecola chimica è $H^2=2$ per l'idrogeno; $AzH^3=17$ per l'ammoniaca; $AzH^4Cl = 53,0$ per il cloruro di ammonio. Ma la molecola chimica non può essere che una frazione della molecola fisica; quindi Gunnig, per determinare il *valore minimo* dei pesi molecolari dei corpi gasosi, sostiene debbasi moltiplicare per 4(=2×2) i pesi specifici, senza di che non è possibile esprimere i pesi molecolari con formole giuste.

Per tal modo si perviene alle seguenti risultanze:

$(H^2)^2 = 4.(AzH^3)^2 = 34.(AzH^4Cl) = 53,0$ ecc. ecc.

Adunque il raddoppiamento delle formole dell'ammoniaca, del biossido di azoto, dell'ossido di carbonio, ecc., a cui conduce la tesi da noi sostenuta della costante ed assoluta valenza dei corpi elementari, è una legittima necessità per la scienza moderna.

Quanta luce abbia portato la nozione della valenza su casi d'isomeria, fino a questi ultimi anni oscurissimi, lo vedremo a suo luogo: ed avremo occasione in seguito di apprezzare il valore grandissimo della nozione stessa quando tratteremo della costituzione chimica delle sostanze organiche.

Le odierne vedute circa la chimica costituzione dei corpi hanno recato un profondo cambiamento nella classificazione dei composti, come vedremo ora applicando le vedute stesse ad alcuna delle più importanti categorie di combinazioni chimiche.

Le sostanze organiche sono oggi designate come *carbonidi*, perchè il loro essenziale elemento è in generale il carbonio. Quelle di tali sostanze che contengono un solo atomo di carbonio, sebbene non molte di numero, sono dette *monocarbonidi*, e rispondono alla formola generale $C^{VI}(R)^4$.

Monocarbonidi.

Sostanza tipica = CH^4 *gas delle paludi.*

$C\left\{\begin{matrix}H^3\\Cl\end{matrix}\right.$ = *cloruro di metile*

$C\left\{\begin{matrix}H^2\\Cl^2\end{matrix}\right.$ = *cloruro di metile clorato*

$C\left\{\begin{matrix}H\\Cl^3\end{matrix}\right.$ = *cloroformio*

$C\left\{Cl^4\right.$ = *percloruro di carbonio*

$C\left\{\begin{matrix}H^3\\OH\end{matrix}\right.$ = *alcole metilico*

$C\left\{\begin{matrix}H\\O\\OH\end{matrix}\right.$ = *acido formico*

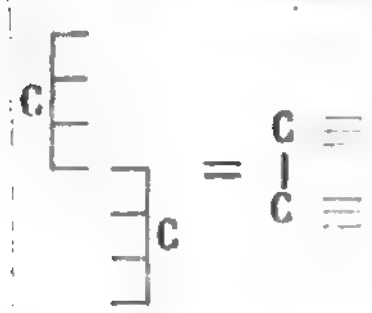
$C\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$ = *anidride carbonica*

$C\left\{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right.$ = *anidride solfocarbonica.*

Tutte le sostanze in cui si trovano 2 atomi di carbonio tra loro legati in catena si riuniscono insieme nella categoria dei *dicarbonidi:* ma siccome la unione o saldatura dei due atomi può essere più o meno gagliarda, così si hanno tre serie ben distinte di composti:

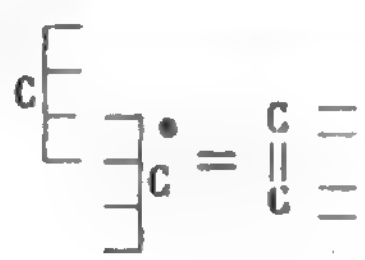
Dicarbonidi.

Catena esavalente.



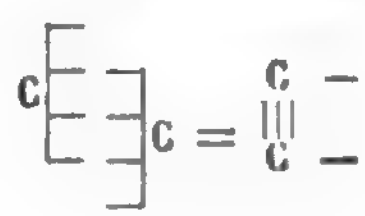
$\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^3\end{matrix}$ = *Idruro d'etile.*

Catena tetravalente.



$\begin{matrix}CH^2\\||\\CH^2\end{matrix}$ = *etilene.*

Catena divalente.



$\begin{matrix}CH\\|||\\CH\end{matrix}$ = *acetilene,*

Digitized by Google

Catena esavalente.

$CH^3 - C\{H^2, Cl$ = *cloruro d'etile.*

$CH^3 - C\{H^2, OH$ = *alcole vinico.*

$CH^3 - C\{O, OH$ = *acido acetico.*

$C\{O, OH - C\{O, OH$ = *acido ossalico.*

Catena tetravalente.

$CH^2 = CCl^2$ = *etilene biclorato.*

$C\{H, Cl = C\{H, Cl$ = *cloruro d'acetilene.*

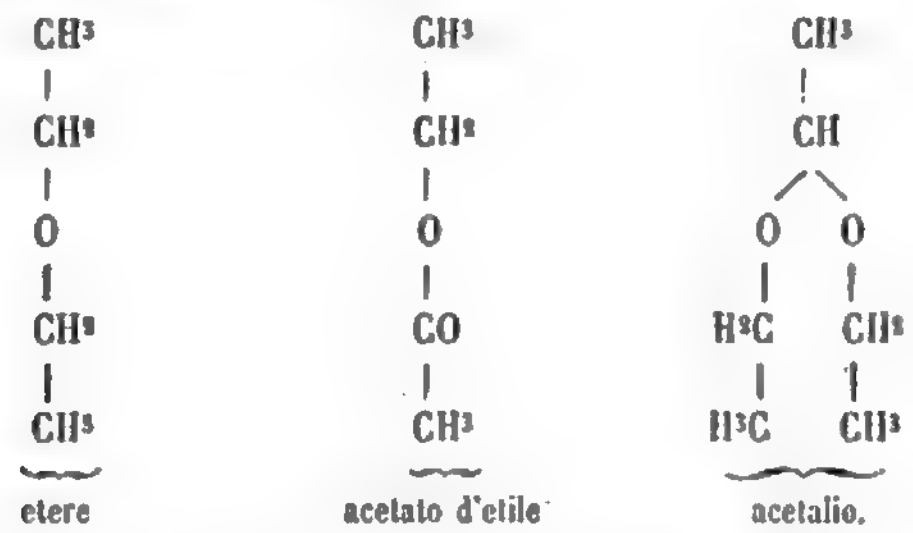
$CCl^2 = CCl^2$ = *protoclor. di carbonio.*

$C\{H, OH = C\{O, OH$ = *diossimetilene.*

Catena divalente.

$CH \equiv CCl$ = *cloroacetilene.*

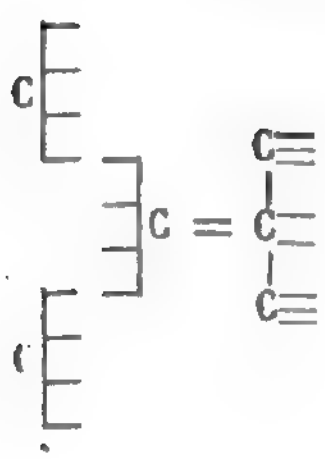
Vi sono inoltre molti dicarbonidi che contengono due, tre o più catene C^2 riunite insieme mercè uno o due atomi di ossigeno, come vedesi qui appresso:



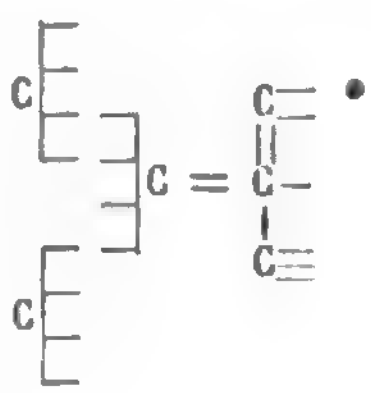
La catena formata di tre atomi di carbonio caratterizza i *tricarbonidi;* dei quali, al solito, ve ne sono varie catene, a seconda del numero delle unità di combinazione libere che offre la catena atomica verso gli altri elementi con i quali contrae combinazione.

Tricarbonidi.

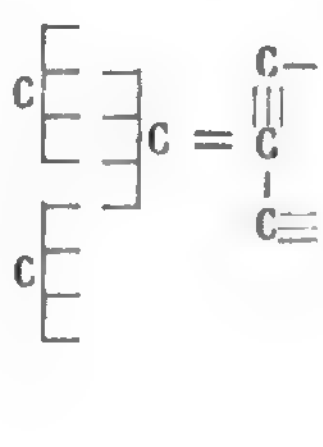
Catena ottivalente.



Catena esavalente.



Catena tetravalente.



Digitized by Google

Catena ottivalente.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} = \textit{idruro di propile.}$$

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ OH \end{array}\right. \end{array} = \textit{alcole propilico.}$$

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} O \\ OH \end{array}\right. \end{array} = \textit{acido propionico.}$$

$$\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ OH \end{array}\right. \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} H \\ OH \end{array}\right. \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ OH \end{array}\right. \end{array} = \textit{glicerina.}$$

Catena esavalente.

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} = \textit{propilene.}$$

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ OH \end{array}\right. \end{array} = \textit{alcole allilico.}$$

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} O \\ OH \end{array}\right. \end{array} = \textit{acido acrilico.}$$

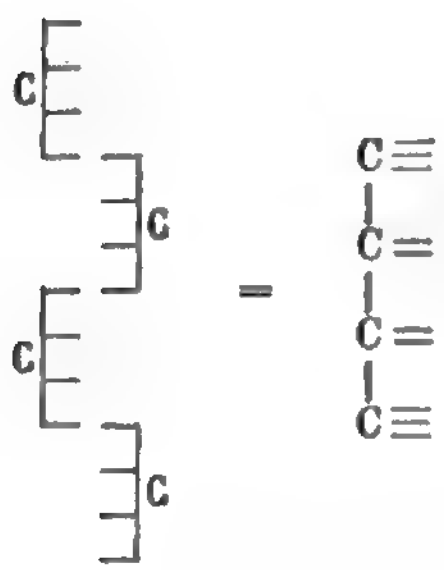
Catena tetravalente.

$$\begin{array}{l} CH \\ ||| \\ C \\ | \\ CH^3 \end{array} = \textit{allilene.}$$

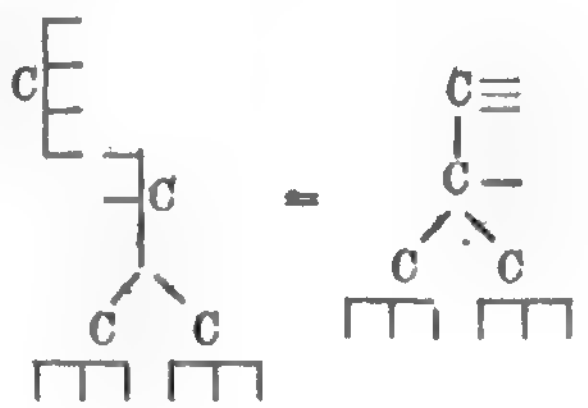
Col crescere degli atomi del carbonio in una catena aumentano i casi possibili delle combinazioni e delle serie: ma fino a qui i composti *tetracarbonidi* meglio conosciuti sono quelli che contengono le catene C^4 *decavalenti* isomeriche, e le catene C^4 *ottivalenti*.

Tetracarbonidi.

Catene decavalenti.



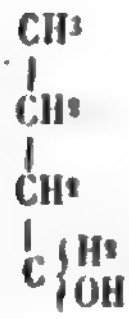
$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} = \textit{etile o idruro di butile.}$$

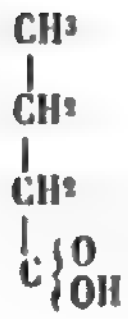


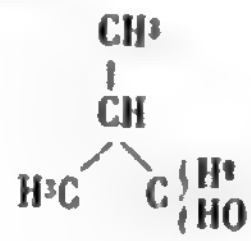
$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ H^3C \quad C\left\{\begin{array}{l} H \\ O \end{array}\right. \end{array} = \textit{idruro di metabutile.}$$

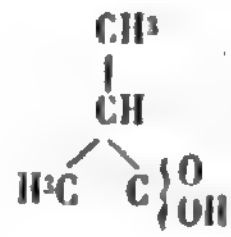
Digitized by Google

Catene decavalenti.

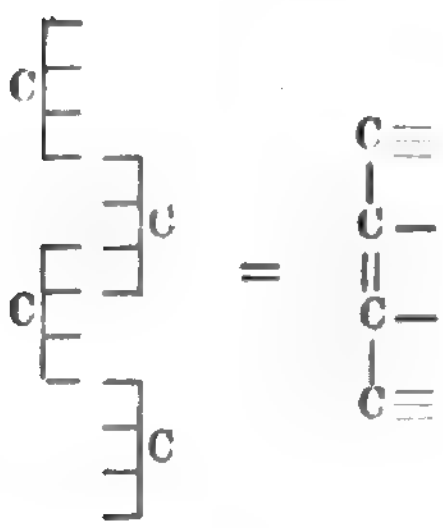

= *alcole butilico.*

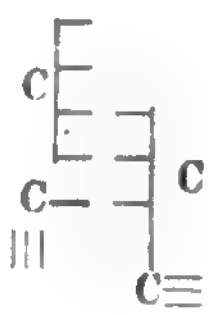

= *acido butirrico.*


= *alcole metilbutilico.*

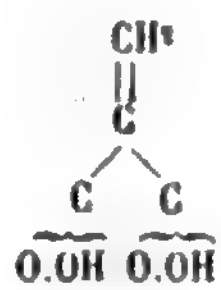

= *acido metabutirrico.*

Catene ottivalenti.





= *acido maleico.*


= *acido fumarico.*

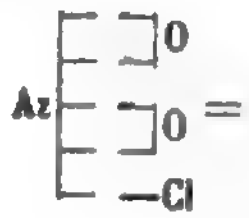
Come la costituzione molecolare delle sostanze organiche ternarie si subordina alla tetravalenza del carbonio, perchè l'idrogeno e l'ossigeno hanno una valenza minore; così per interpretare a dovere la costituzione chimica delle sostanze azotate tutte, a nostro credere, bisogna prendere per base fondamentale la pentavalenza del loro essenziale elemento, ossia dell'azoto. E come le sostanze organiche oggi si partiscono in tante categorie quante sono le catene atomiche principali, così deve farsi per le sostanze azotate: quindi proponiamo il seguente schema di classificazione, come l'unico che possa rispondere in tutto e per tutto allo stato attuale delle chimiche cognizioni.

Monoazotidi.

Combinazioni che contengono uno o più atomi di azoto, rispondenti alla formola $n(\overset{\vee}{Az}\overset{\prime}{R}^5)$.

a) Monoazotidi contenenti un solo atomo di azoto, Az

1. = *cloruro d'ammonio.*

 = *cloruro di azotile.*

2. $Az\begin{cases} H \\ H \\ H \\ \\ \end{cases}$ $\begin{matrix} \\ \\ \\ O \end{matrix}$ = *idrossilammina.*

3. $Az\begin{cases} CH^3 \\ H \\ H \\ H \\ Cl \end{cases}$ = *cloridrato di metilammina.*

$Az\begin{cases} \\ \\ \\ \\ OH \end{cases}$ $\begin{matrix} O \\ O \\ \\ \end{matrix}$ = *acido azotico.*

4. $Az\begin{cases} \\ \\ \\ \\ -H \end{cases}$ $\begin{matrix} \\ \\ \\ C \end{matrix}$ = *acido cianidrico.*

$Az\begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \\ \\ \end{cases}$ $\begin{matrix} \\ \\ \\ \\ S \end{matrix}$ H = *solfidrato ammonico.*

5. $Az\begin{cases} \\ \\ \\ \\ \\ \end{cases}$ $\begin{matrix} \\ \\ \\ C \\ \\ \end{matrix}$ H O = *acido cianico.*

b) Monoazotidi contenenti 2 atomi di azoto indipendenti, ognuno rappresentato dal simbolo $A_z\begin{cases} \\ \\ \\ \\ \end{cases}$

$Az\begin{cases} \\ \\ \\ \end{cases}$ $\begin{matrix} O \\ O \\ \\ \end{matrix}$ $Az\begin{cases} \\ \\ \\ \end{cases}$ $\begin{matrix} O \\ O \\ \\ \end{matrix}$ = *anidride azotica.*

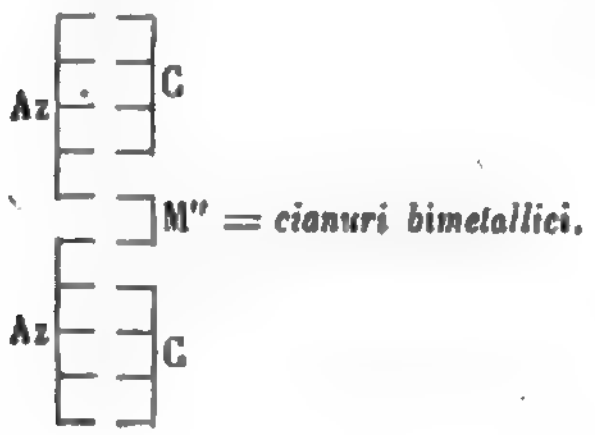
$Az\begin{cases} \\ \\ \\ \end{cases}$ $\begin{matrix} O \\ O \\ \\ \end{matrix}$ $Az\begin{cases} \\ \\ \\ \end{cases}$ $\begin{matrix} O \\ O \\ \\ \end{matrix}$ $\overset{\prime\prime}{Ba}$ = *azotato di bario.*

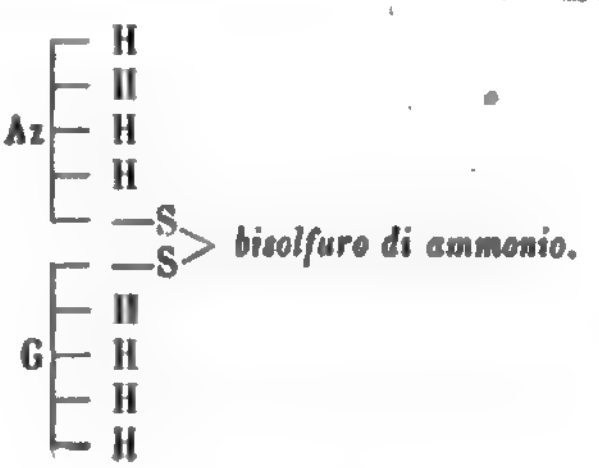
$Az\begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \end{cases}$ $\begin{matrix} \\ \\ \\ \\ \end{matrix}$ $Az\begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \end{cases}$ $\begin{matrix} \\ \\ \\ \\ \end{matrix}$ $\overset{\prime\prime}{Hg}$ = *ammoniuro di mercurio.*

$Az\begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \end{cases}$ $\begin{matrix} \\ \\ \\ \\ \end{matrix}$ S = *solfuro d'ammonio.*

$Az\begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \end{cases}$ $\begin{matrix} \\ \\ \\ \\ \end{matrix}$ $G\begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \end{cases}$

Digitized by Google

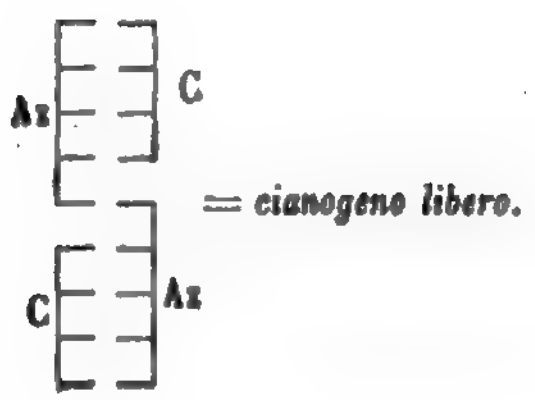


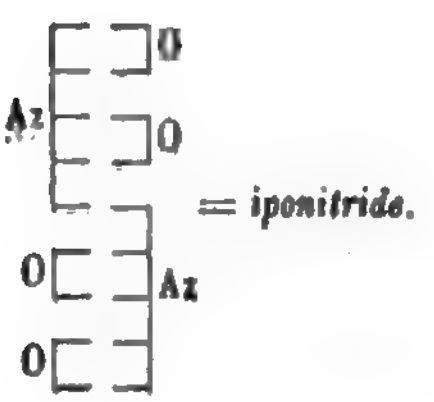


Diazotidi.

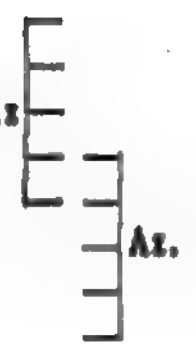
Combinazioni contenenti due atomi di azoto saldati insieme (Az^2).

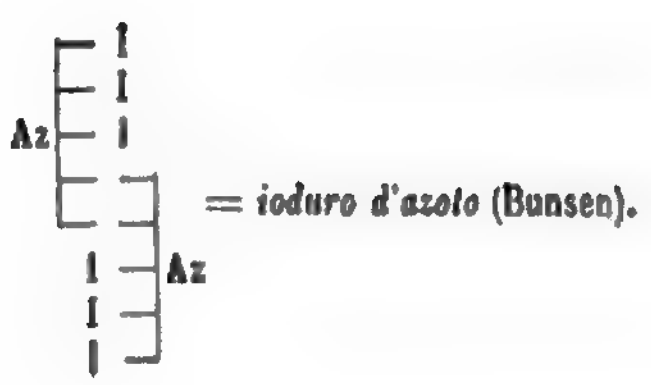
1. *Catena ottivalente* Az

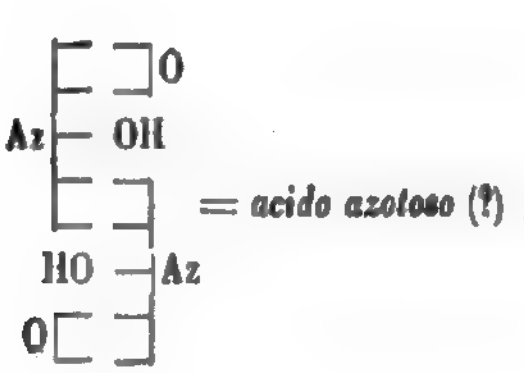




2. *Catena esavalente* Az

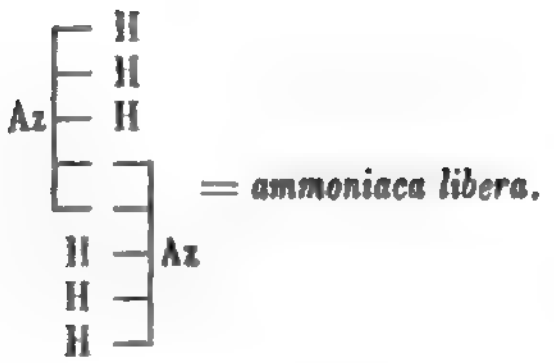




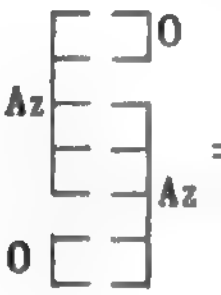


Digitized by Google

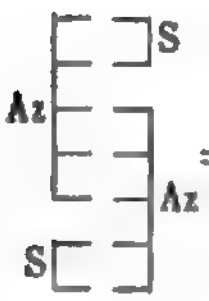
3. *Catena tetravalente* Az



= *ammoniaca libera.*

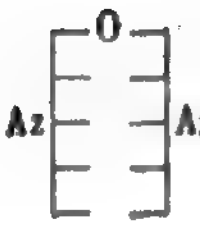


= *biossido d'azoto.*



= *solfuro d'azoto.*

4. *Catena bivalente* Az



= *protossido d'azoto.*

Triazotidi e poliazotidi.

Tre atomi di azoto saldandosi reciprocamente l'uno all'altro possono dar luogo a varie catene tutte di imparivalenza, ed a non pochi casi di isomeria; e tali combinazioni vanno crescendo a misura che cresce il numero degli atomi.

Ma i composti bene studiati che possono oggi inscriversi nell'elenco dei poliazotidi è ben limitato: l'idromellone, la melammina e l'ammelina sono certamente tra questi.

Applicando alla classificazione dei composti ossigenati le teorie moderne intorno la costituzione chimica, si possono dividere nelle seguenti categorie.

Monossidi.

Composti contenenti 1 o più atomi di ossigeno = O⊏

O⊏ —H —H = *acqua.*

O⊏ —H —Cl = *acido ipocloroso.*

O⊏ —K —K = *potassa caustica.*

O⊏ —Cl —Cl = *anidride ipoclorosa.*

Digitized by Google

Diossidi.

Composti contenenti la catena bivalente $O\left[\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right]O$

$O\left[\begin{matrix}H\\ \\ H\end{matrix}\right]O$ = *acqua ossigenata.*

$O\left[\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right]O\left[\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right]S$ = *anidride solforosa.*

$O\left[\begin{matrix}H\\ \\ Cl\end{matrix}\right]O$ = *acido cloroso.*

$O\left[\begin{matrix}-Cl\\ \\ Cl-\end{matrix}\right]O$ = *anidride clorosa.*

Triossidi.

Composti contenenti la catena $\begin{matrix}O\left[\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right]O\\ O\left[\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right]\end{matrix}$

$\begin{matrix}O\left[\begin{matrix}Cl\\ \\ \end{matrix}\right]O\\ O\left[\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right]\end{matrix}$ = *acido clorico.*

$\begin{matrix}O\left[\begin{matrix}Cl\\ \\ \end{matrix}\right]O\\ O\left[\begin{matrix}\\ \\ Cl\end{matrix}\right]\end{matrix}$ = *anidride clorica.*

$\begin{matrix}O\left[\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right]O\\ O\left[\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right]\end{matrix}S$ = *anidride solforica.*

Tetraossidi.

Composti contenenti la catena $\begin{matrix}O\left[\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right]O\\ O\left[\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right]O\end{matrix}$

$\begin{matrix}O\left[\begin{matrix}Cl\\ \\ \end{matrix}\right]O\\ O\left[\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right]O\end{matrix}$ = *acido perclorico.*

$\begin{matrix}O\left[\begin{matrix}Cl\\ \\ \end{matrix}\right]O\\ O\left[\begin{matrix}\\ \\ Cl\end{matrix}\right]O\end{matrix}$ = Cl^2O^4 = *perossido di cloro.*

L'acido solforoso sarebbe un derivato solfosostituito di questa categoria = $\begin{matrix}O\left[\begin{matrix}H\\ \\ \end{matrix}\right]O\\ S\left[\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right]O\end{matrix}$: e l'acido clorosolforico sarebbe un derivato clorosolfosostituito:

$\begin{matrix}O\left[\begin{matrix}Cl\\ \\ \end{matrix}\right]O.\\ S\left[\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right]O\end{matrix}$

COSTO (RADICI DI) (*farm.*). — Radici odorifere, quasi disusate, e che si distinguono coi nomi di *costo arabico*, *costo siriaco* e *costo indiano*, a seconda della loro origine.

COTARNAMMICO ACIDO, $C^{14}H^{13}AzO^4$ (*chim. gen.*). — Formasi allorquando si faccia agire uno degli acidi cloridrico, iodidrico, solforico con acqua sulla cotarnina, a temperatura di 140 a 150° entro tubo chiuso:

$$\underbrace{C^{18}H^{13}AzO^3}_{\text{cotarnina}}+H^2O+HCl=\underbrace{C^{14}H^{13}AzO^4}_{\text{acido cotarnammico}}+\underbrace{CH^3Cl}_{\text{cloruro di metile.}}$$

A somiglianza dell'acido aspartico, l'acido cotarnammico si combina cogli acidi. Il suo cloridrato, $C^{14}H^{13}AzO^4,ClH$, cristallizza in aghetti setacei, uniti a ciuffi, di colore giallo pallido. È solubile lievemente nell'acqua fredda, facilmente nella calda; è meno solubile nell'alcole, insolubile nell'etere. Quando se ne fa soluzione nell'acqua calda, si scompone in parte, con posatura di un precipitato di colore arancio, che è di acido cotarnammico; pre-

Digitized by Google

cipitato il quale si produce eziandio con aggiungere cautamente dell'ammoniaca o della potassa alla soluzione. Perchè il cloridrato si sciolga senza soggiacere a scomposizione, occorre che l'acqua sia un tantino inacidita coll'acido cloridrico.

La soluzione acquosa del cloridrato di acido cotarnammico stando esposta all'aria acquista col tempo un bel colore verde. Quando alla soluzione sciolta nell'acqua calda si aggiunga a goccie dell'acido nitrico, il liquido si colora di un cremisi opaco e scuro visto alla luce riflessa, e di un giallo arancione alla luce trasmessa.

Svaporandolo in bagno maria, con acido solforico, quando sia il residuo quasi a secco, piglia un colore cremisi puro, che scomparisce aggiungendo dell'acqua, e che ricompare tornando ad evaporarlo fino a secco.

COTARNICO ACIDO, $C^{14}H^{12}O^5$ (*chim. gen.*). — Fu ottenuto da Matthiessen e Forster facendo agire a blando calore l'acido cloridrico diluito sulla cotarnina; ma non si conoscono bene le condizioni occorrenti per la sua formazione. La cotarnina assimilandosi gli elementi dell'acido nitrico e dell'acqua, ingenera eziandio del nitrato di metilammina:

$$\underbrace{C^{12}H^{13}AzO^3}_{\text{cotarnina}} + AzHO^3 + 2H^2O = \underbrace{C^{14}H^{12}O^5}_{\text{ac. cotarnico}} + \underbrace{Az(CH^6Az)O^3}_{\text{nitrato di metilammina.}}$$

L'acido cotarnico è solubile facilmente nell'acqua e la soluzione arrossa fortemente il tornasole; non dà reazione in rosso coi persali di ferro.

Si scioglie poco nell'alcole, e l'etere lo precipita dalla soluzione alcolica. Dà coll'acetato di piombo un precipitato bianco, insolubile in un'eccedenza del reattivo; col nitrato d'argento forma un precipitato bianco lievemente solubile nell'acqua calda e che contiene $C^{14}H^{10}Ag^2O^5$.

È bibasico, ma probabilmente deve essere considerato nel tempo medesimo come triatomico (E. Caventou). Contiene dell'ossidrile, e per sua formola razionale fu proposta la seguente:

$$(C^9H^9)\left\{\begin{matrix} HO \\ CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}\right. = C^{14}H^{12}O^5.$$

La cotarnina, da cui deriva, possiede le qualità di un *immide*, poichè non ha da fissare che due atomi di acqua per isdoppiarsi in un acido bibasico ed in un derivato dell'ammoniaca; onde la sua formola razionale corrisponderebbe a

$$\left.\begin{matrix} (C^{14}H^{10}O^3)''' \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Az.$$

L'acido cotarnico, la cotarnina e l'acido cotarnammico stanno fra di loro come l'acido malico, l'acido aspartico e la fenilmalimmide:

Acido cotarnico	$C^{14}H^{12}O^5$.	*Acido malico.*	$C^4H^6O^5$.
Acido cotarnammico . .	$C^{14}H^{13}AzO^4$.	*Acido aspartico*	$C^4H^7AzO^4$.
Cotarnina	$C^{14}H^{10}(CH^3)AzO^3$	*Fenilmalimmide.* . . .	$C^4H^4(C^6H^5)AzO^3$.

COTARNINA, $C^{12}H^{13}AzO^3$ (*chim. gen.*). — Base organica, non volatile, che il Wöhler ottenne nel 1844 per mezzo degli ossidanti sulla narcotina. Quasi nel tempo medesimo Blyth la conseguì facendo agire il bicloruro di platino sulla stessa narcotina. Fu studiata più modernamente da Anderson, da Matthiessen e da Forster.

Wöhler, attribuendo alla narcotina la formola $C^{23}H^{25}AzO^7$, ed alla cotarnina la formola $C^{12}H^{13}AzO^3$, ne interpretò la genesi a seconda della seguente equazione:

$$\underbrace{C^{23}H^{25}AzO^7}_{\text{narcotina}} + O = \underbrace{C^{12}H^{13}AzO^3}_{\text{cotarnina}} + H^2O + \underbrace{C^{10}H^{10}O^4}_{\text{idruro di oppianile.}}$$

Matthiessen e Forster, modificando le due formole della narcotina e della cotarnina, la spiegarono per uno sdoppiamento più semplice, come dalla equazione

$$\underbrace{C^{23}H^{23}AzO^7}_{\text{narcotina}} + O = \underbrace{C^{13}H^{13}AzO^3}_{\text{cotarnina}} + \underbrace{C^{10}H^{10}O^5}_{\text{ac. oppianico.}}$$

Per prepararla si prende la narcotina e si fa sciogliere per 2 parti in 3 p. di acido solforico diluito con 30 p. di acqua; si scalda, e quando la soluzione è bollente le si aggiungono sollecitamente 3 p. di perossido di manganese in polvere finissima. Giova di feltrare con sollecitudine il liquido bollente, come raccomandano Matthiessen e Forster; nel raffreddare si deporrà l'acido oppianico, e dall'acqua madre si otterranno, cristallizzati insieme, solfato di cotarnina e solfato di manganese. Si ridisciolgono i due sali cristallizzati, si precipita l'ossido di manganese col mezzo del carbonato di soda, si feltra, si concentra il feltrato, da cui si deporrà dapprima la maggior parte del solfato di soda. In allora aggiungendo potassa caustica alla soluzione concentrata di solfato di cotarnina, se ne avrà un precipitato granuloso, bruno, della base impura, la quale si purificherà collo sciogliere nell'acido cloridrico, scolorirla col carbone animale e riprecipitarla colla potassa concentrata.

Si può anche, nel liquido da cui fu separato il manganese col mezzo del carbonato di soda, versare del bicloruro di mercurio o del bicloruro di platino, per ottenere il cloromercurato od il cloroplatinato di

Digitized by Google

cotarnina, che sono insolubili; e, quale sia dei due, lavarlo, stemperarlo in acqua e gorgogliarvi una corrente di acido solfidrico. Feltrando, sopraffondendo dell'acqua di barita in eccesso col feltrato, svaporando a secco, e trattando con alcole il residuo, si avrà la cotarnina pura sciolta nel liquido alcolico.

Blyth preferisce di far bollire una soluzione di narcotina nell'acido cloridrico diluito e con percloruro di platino; la soluzione acquista un colore rosso di sangue, e depone de' cristalli rossi, prismatici di cloroplatinato di cotarnina, i quali sono poi decomposti col mezzo dell'acido solfidrico. Anderson raccomanda di prepararla dall'azione dell'acido nitrico (3 p. del peso specifico di 1,44) diluito con 8 p. di acqua, sopra 1 p. di narcotina, scaldando sino a 49°. Si feltra il liquido, da cui si depone dell'azoturo di oppianile, e poi gli si aggiunge della potassa, che fa precipitare la cotarnina.

Matthiessen e Forster preferiscono di valersi dell'acido solforico e del bicromato di potassa, in cambio del perossido di manganese, con che si avrebbe la base in istato di grande purezza.

È una sostanza che cristallizza in piccoli aghetti uniti a stella, scoloriti, lievemente solubili nell'acqua fredda, meglio nella calda. Si scioglie nell'alcole, che colora di bruno, e da cui non può riaversi cristallizzata; nell'ammoniaca, nell'etere facilmente, ed a mala pena nella potassa caustica. Scaldandola, si fonde a 100°, perdendo 1 molec. d'acqua; non è volatile, ed incalzando col calore, s'incarbonisce e spande un odore disaggradevole. Possiede sapore amaro, e lieve reazione alcalina. Trattandola coll'acido nitrico concentrato, vi si discioglie in rosso e ingenera dell'acido ossalico; se l'acido nitrico è diluito, si scinde in metilammina ed in acido cotarnico. Cogli acidi cloridrico, iodidrico e solforico diluito, a 140°, entro cannello chiuso a lampada, fornisce acido cotarnammico e l'etere corrispondente all'acido che reagisce. Coll'ioduro d'etilo a 100° ingenera iodidrato di cotarnina senza che ne risulti verun prodotto di eterizzazione. Trattandone la soluzione coi protosali di ferro, coi sali di rame e col tannino, se ne hanno dei precipitati.

Sali di cotarnina. — Si ottengono direttamente sciogliendo la cotarnina cogli acidi diluiti; per la maggior parte sono molto solubili.

Cloridrato di cotarnina. — Ponendo a svaporare la soluzione della base coll'acido cloridrico, si depone in begli aghi setacei, molto solubili, e che perdono a 100° l'acqua di cristallizzazione.

La loro formola è $C^{12}H^{13}AzO^3,HCl+2^1/_2H^2O$.

Cloromercurato di cotarnina. — Forma un precipitato di colore giallo chiaro, che diventa cristallino a poco a poco. Quando si adoperano soluzioni diluite e calde non appare dapprima verun precipitato, ma il sale cristallizza nel raffreddare in prismetti giallognoli. Facendolo cristallizzare più volte, si va alterando.

La sua formola è $(C^{12}H^{13}AzO^3,HCl),HgCl^2$.

Cloroaurato di cotarnina. — È in bei cristalli di colore rosso cupo.

Cloroplatinato di cotarnina. — Precipita in forma di una polvere gialla e cristallina somigliante al cloroplatinato di ammonio, poco solubile nell'acqua, e che diventa rossa allorquando si fa seccare. Operando a caldo, il sale non precipita, ma si depone in cristalli nodulari trasparenti, di un giallo rossigno. Si hanno in larghi prismi a sei faccie, di un rosso cupo, facendo bollire insieme narcotina, acido cloridrico e bicloruro di platino. Trattando il cloroplatinato coll'ammoniaca, non si decompone neppure per via di ebollizione. È poco solubile nell'acqua fredda, meglio nella calda, e si altera quando se ne ripetono le soluzioni nell'acqua bollente. Bollendolo coll'acqua di barita si decompone e fornisce del platino metallico.

Allorquando si fa agire l'acido cloridrico col bicloruro di platino sulla narcotina s'ingenera eziandio un altro cloroplatinato, in lunghi aghi di un arancio chiaro, attaccabile dall'ammoniaca, che le impallidisce e ne estrae della cotarnina e della narcotina. Blyth suppose che contenga una nuova base, cui diede il nome di curcogenina; ma più probabilmente è un doppio sale delle due basi, come anche si desume dai risultati dell'analisi.

Il cloroplatinato di cotarnina ha per formola

$$(C^{12}H^{13}A_2O^3,HCl)^2,PtCl^4.$$

COTICOLA (sin. *Novaculite*, *Schisto coticola* o *coticolare*, *Schisto argilloso coticolare*, *Schisto novaculare*, *Pietra da rasoi*, *Pietra da lancette*, *Pietra da calumets*, *Wetzschiefer* dei Tedeschi) (*chim. min.*). — Secondo Coquand, appartiene alle roccie depositate per via meccanica, delle quali la prima specie è rappresentata da uno schisto argilloso (*vedi* Schisti argillosi o Argilloschisti). Una varietà di esso compatto schistoso è la novacolite o schisto coticolare. Lo schisto coticolare non è fissile al punto degli altri argilloschisti, anzi è compatto al punto in certi casi da avere una frattura concoide. Secondo Cordier, è un conglomerato sottomicroscopico, composto di limo talcoso, quasi puro, consolidato da un cemento siliceo alluminoso idrato. La sua densità varia tra 2,5 e 2,8. Lo splendore è grasso, il colore biancastro, giallastro, azzurrognolo, verdastro e rossastro. La pietra o calumets degli Indiani è la novaculite rossa per la presenza del perossido di ferro. Localmente è anche granelloso.

È caratteristico del cambriano e del siluriano nelle Ardenne, all'Hartz, a Schifendorff in Sassonia, nel Devonshire. In Toscana ed alla Spezia appartiene al giurassico.

Si escava per pietra da dar il filo ai rasoi, ai tem-

perini, alle lancette. La pipa di pace degl'Indiani è di uno schisto coticolare rosso del Canadà.

Ecco un'analisi della novaculite:

Silice	0,713
Allumina	0,153
Ossido di ferro	0,093
Acqua	0,033
	0,992

COTONE (*chim. gen.*). — Si dà questo nome alla materia filamentosa che è attaccata ai semi di varie specie di *gossypium*, genere di piante appartenenti all'ordine delle malvacee. Consiste in fibre o filamenti, che sono tubicini deboli, che, tuffati nell'acqua e poscia osservati col microscopio per mezzo della luce trasmessa, appaiono somiglianti a nastrini piatti, stretti, trasparenti, fra loro distinti perfettamente, e con superficie di larghezza sempre uniforme, raramente con giunture, e quando ve ne sono, le articolazioni appaiono perpendicolari alla lunghezza della fibra. Ciascun filamento, preso separatamente, è debole e fragile; ed è solo coll'associarne molti che acquistano un certo grado di tenacità. La fibra del lino, per lo contrario, è in tubicini che si mostrano angolosi per la lunghezza, aderiscono fra loro a fascetti, con articolazioni quasi oblique, e gli estremi a punta e non arricciati: ciascun tubicino possiede maggior resistenza che non quelli di cotone. La ragione di tale differenza si desume dalla origine delle due fibre, dacchè quella del cotone deriva dal tessuto parenchimatoso che è il più debole tra gli organi delle piante, mentre quella del lino è di natura legnosa, la quale è più forte.

La fibra del cotone consta di cellulosio quasi puro, associato con 1 ad 1,5 per 100 di materie organiche, come risulta dalle analisi di varii chimici, fatta deduzione della cenere:

Analisi del cotone.

	Gladstone	Ransome	Schmidt ed Hecker	Pettenkoffer	Calcolo
Carbonio	44,37	44,20	43,27	44,5	C^6 =44,44
Idrogeno	7,24	7,04	6,30	6,1	H^{12}= 6,17
Ossigeno	48,39	48,46	50,43	49,7	O^6 =49,39
	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00

Allorquando si tenga immersa cotonina o calicò in liscivia sciolpposa di potassa caustica per 10 a 30 minuti, indi si lavi con alcole di 0,825, la fibra si contrae di $^1/_{10}$ nel disseccare, e contiene in combinazione 14,72 per 100 di potassa, composto il quale corrisponde alla formola $4(C^6H^{12}O^6)+K^2O$ (Gladstone). Colla liscivia di soda del peso specifico di 1,34 il calicò, dopo il detto tempo d'immersione ed i lavacri alcolici, nel disseccare si ritrae per $^1/_4$, e contiene 9,68 per 100 di soda; composto corrispondente alla formola $4(C^6H^{12}O^6)+NaO$. Il cotone sfaldato si comporta come il tessuto.

Quando l'immersione sia protratta più a lungo, o si usi una soluzione più concentrata, la soda pare che lo sciolga e lo decomponga parzialmente. Il cotone può combinarsi anche con altre proporzioni di soda, ma giammai nella quantità del composto mentovato. Trattando coll'acqua le combinazioni sodiche, tutto l'alcali ne è sottratto, e il cotone rimane come un tessuto unito, che piglia colori brillanti quando è seccato, più che non faccia il calicò comune. Il cotone, tenuto in liscivia di soda del peso specifico di 1,25, si raccorcia e acquista più tenacità; operazione che divenne industriale specialmente in America, e che è nota col nome di *mercerizzazione*.

Il cotone quando è tuffato nelle soluzioni di allume o di acetato di allumina non ne separa la base, nè la fissa; ma se, dopo essere stato inzuppato dalla soluzione dell'acetato suddetto, o di quello di sesquiossido di ferro, o di altro sale ad acido volatile, si pone a seccare, in allora l'acido volatilizza dopo non molto tempo, e la base rimane fissa sulla fibra, non già solo in modo superficiale, dacchè lavandola non si può togliere (Walter Crum). Se la tela, dopo il trattamento descritto, s'immerge in qualche bagno di tintura, la materia colorante vi precipita sopra e si unisce colla base, e così diventa stabilmente fissata; mentre che, senza l'intermezzo dell'allumina o di altra base, la materia colorante la penetrerebbe col suo solvente, e ne sarebbe poi sottratta non appena si procedesse ai lavacri. Il cotone, simile ad altre fibre vegetali, non possiede potere attrattivo per i colori vegetali, qualora non sia aiutato da qualche intermezzo, che dicesi mordente.

Schunck volle riconoscere quali principii organici accompagnino il cellulosio da cui è costituita la fibra del cotone grezzo, e però fece filare, con certe precauzioni, una data quantità del cardato, in guisa da non frammischiarvi nulla di estraneo. Lo mise a bollire entro ampii tini da imbiancchimento, con una soluzione di sale di soda (carbonato di soda con un poco di soda caustica) e seguitò la bollitura per varie ore. Il liquido rimase di un bruno cupo; aggiungendovi dell'acido solforico in eccedenza, ne nacque

Digitized by Google

un precipitato voluminoso di materia fioccosa, mentre il liquido rimase incoloro. Depostosi il precipitato, decantò la soluzione acida del solfato di soda, lavò il precipitato più volte con acqua, indi lo raccolse su feltro, e ve lo lasciò a sgocciolare.

Ottenne per tal modo una poltiglia densa, la quale posta a seccare si convertì in una massa cornea, bruna, fragile e translucida sull'orlo. Da un'esperienza eseguita sul cotone delle Indie, della varietà detta Dhollerah, raccolse il 0,33 per 100 di precipitato secco. In altra varietà di cotone derivante dall'America, e detto *middling Orleans*, ne ottenne il 0,48 per 100. Siccome poi il cotone perde il 5 per 100 quando è bollito colla soda od imbiancato, ne segue che solo una tenue parte di tale perdita è ricuperata quando si tratta il liquido alcalino coll'acido.

Il precipitato non conteneva che sostanze organiche, cioè: una cera vegetale speciale; un acido grasso; materie coloranti; acido pectico; traccie di sostanza albuminosa.

L'acido grasso è l'acido margarico, e lo Schunck suppone che derivi dall'olio del seme di cotone, che n'esce e si diffonde per le fibre, prima e dopo il lavoro della filatura. Le materie coloranti sono quelle che gli danno il colore giallognolo speciale. La materia albuminosa fu dimostrata perchè, trattando il precipitato colla soda caustica, se ne ebbe della leucina.

Calvert indagò se nella fibra del cotone si contengano de' fosfati, e quali; ed a quest'effetto operò su cotoni di provenienze diverse. Prese 100 parti del cotone e lo lavò con acqua stillata fino a togliere le ultime traccie delle materie minerali, poi svaporò a secco i lavacri, e calcinò il residuo con un poco di carbonato di soda e di nitro. Dosò l'acido fosforico in istato di fosfato di urano, e gli risultò che

100 gr. di cotone	di Egitto gli fornirono	0,055	di fosfati
»	della Nuova Olanda	0,049	»
»	del Bengala	0,055	»
»	di Surate	0,027	»
»	di Cartagena	0,035	»
»	di Cartagena	0,050	»
»	di Cipro	0,050	»

L'acido fosforico adunque si riscontra quasi nella stessa quantità nei cotoni dei paesi diversi.

Cercò pure in che proporzione siano contenuti i fosfati nei semi del cotone, e trovò che 100 gr. di semi forniscono $3^{gr.}$,520 di ceneri, le quali si mostrarono composte di

Fosfato di magnesia	0,652
» di sesquiossido di ferro	0,053
» alcalino	0,387
Altri sali	2,428

Da 100 parti d'inviluppo corticale ottenne 0,300 di fosfati, di cui sono solubili 0,178. La fibra del cotone poi, oltre a 0,050 di acido fosforico, contiene 0,085 di pirofosfato di magnesia.

O'Niell fece alcune esperienze delicate per determinare la resistenza delle fibre del cotone, valendosi di un apparecchio di sua invenzione. Una sola fibra sostenne un peso di gr. 10,497 per qualche minuto; e siccome un milligrammo di cotone contiene 220 fibre, ne segue che quella fibra pesava $0^{milligr.}$,0000045. Le fibre fornite di tenacità maggiore possono sostenere un peso che è più di due milioni di volte il peso che loro appartiene.

COTONE AMORFO (*chim. gen.*). — Sweitzer scoperse nel 1858 una composizione colla quale si può sciogliere, o non piuttosto squagliare e rendere pseudosolubile il cotone ed in genere la cellulosa, composizione che consta d'una mescolanza d'iposolfato basico di rame $S^2CuO^6,3CuO$ e di ammoniaca finchè ogni cosa formasse un liquido limpido e perfetto. Peligot posteriormente ottenne il solvente del cotone empiendo un'allunga di vetro con tornitura di rame, versandovi a metà ammoniaca concentrata liquida, indi facendovi passare una corrente di aria, privata dell'acido carbonico. Si può anche preparare o colle sciogliere ossido di rame nell'ammoniaca, ovvero pigliando rame scaldato all'aria per ossidarne la superficie, riducendolo coll'idrogeno secco e caldo, e posto nell'allunga che sta incline, facendovi arrivare a goccie a goccie ammoniaca liquida di concentrazione comune col mezzo di un imbuto a chiave e coperchiato, lasciando libero il concorso dell'aria. Si forma un liquido viola intenso, che si raccoglie in bottiglia posta al di sotto dell'allunga. Si replica tre volte il passaggio del liquido ammoniacale sul rame, affinchè si saturi più compiutamente. Erdmann per conseguire il cotone amorfo (cioè fatto sciogliere nel liquido cupro-ammoniacale indi precipitato con un acido) operò come segue: prese una soluzione concentrata di solfato basico di rame nell'ammoniaca, e vi tuffò o carta di cotone, o cotone cardato, chiuse la boccia, dibattè più e più volte, indi lasciò posare. Allorquando il cotone fu convertito in una massa gelatinosa, diluì con tre volte il peso d'acqua e lasciò di nuovo in quiete, finchè il

liquido fosse chiaro e si avesse al fondo un lieve deposito. Non torna possibile di riuscire a limpidezza perfetta, nè si può separarne le particelle sospese per via di feltrazione, perchè il feltro in breve si ostruisce, comunque la sostanza da cui è formato, compreso l'amianto.

Quando si diluisce la poltiglia chiara ed azzurra del cotone squagliato con molt'acqua, si chiude in vaso ben tappato, e si tiene in quiete per otto o dieci giorni, il cotone si precipita tutto quanto, e il liquido sovrastante, limpido ed azzurro, non ne contiene del disciolto, neppure una minima proporzione.

Se poi si procede non diluendo di troppo, come si disse in precedenza, di modo che il cotone rimanga rigonfio e diffuso nella massa liquida, indi si neutralizza l'ammoniaca coll'acido cloridrico, si forma una posatura molto voluminosa, difficilissima tanto da essere lavata, quanto da essere disseccata. Il cotone, così precipitato, forma una massa bruna, grigia, cornea, pellucida agli orli, la quale quando si macina in mortaio si risolve in una polvere bruno-giallognola, e ciò anche nel caso in cui la disseccazione fu compiuta non al di là dei 100°. Si riesce a miglior prodotto col versare un volume di alcole di 80° c. sulla soluzione di cotone, indi mescendo con bacchetta a poco a poco. Il cotone amorfo si depone coll'aspetto di una materia bianca, filiforme, che aderisce alla bacchetta come la fibrina quando si batte nel sangue recente. Si lava con acqua, si trita, per quanto è possibile, entro una cassula di porcellana, e si scalda, coprendola con acido cloridrico diluito, finchè gli abbia sottratto tutto il rame che avea tratto seco per imbibizione. Il lavacro, così eseguito, riesce piuttosto facile. Si stende poscia su piastra di vetro, e si fa seccare sotto campana con acido solforico. Rimane coll'aspetto di una materia incolora, pellucida, somigliante alla gomma arabica, e nel macinarla forma una polvere bianca affatto. Erdmann ne istituì l'analisi elementare e la trovò composta secondo la formola $C^{10}H^{20}O^{10}$.

Il cotone amorfo servì ad Erdmann e Bolley per una serie di esperienze, dalle quali conoscere se l'azione sui mordenti e la fissazione dei colori sostantivi in tintura si debba od alla sostanza stessa del cotone, od alla forma fibrosa, come sarà esposto in TINTURA.

COTONE (CERA DEL) (*chim. gen.*). — Schunck la estrasse dalla fibra del cotone grezzo, facendola bollire con soluzione di carbonato di soda, e precipitando coll'acido solforico. Il precipitato è lavato con acqua, seccato e trattato con alcole bollente; questo nel raffreddare depone la parte maggiore della materia cerosa in forma di minutissimi aghetti o di laminette microscopiche, le quali stando diffuse nel liquido gli trasfondono l'apparenza di una gelatina bianca e densa.

Gettando tale gelatina sopra feltro e lasciandola seccare, si vede a restringersi grandemente di volume, riducendosi in massa coerente, translucida, di splendore ceroso, friabile e più leggiera dell'acqua. È fusibile tra 83 e 84°; a calore più forte volatilizza. Scaldata su lamina di platino arde di fiamma luminosa.

Circa alla sua natura, sembra che somigli alla cera delle foglie della canna da zucchero, o di quelle della palma carnahuba. Schunck opina che formi una pellicola sottilissima sulle fibre del cotone e loro trasfonda la ben nota proprietà di non rammollirsi che difficilissimamente quando si tuffano nell'acqua.

COTONE (MATERIE COLORANTI DEL) (*chim. gen.*). — Fra le sostanze che lo Schunck ritrasse dalla fibra grezza del cotone sono da annoverare due materie coloranti, le quali, senza dubbio, trasfondono al cotone crudo o grezzo quel giallognolo o giallo bruno che vi si vede.

Di tali materie coloranti, una è solubile nell'alcole freddo, il quale la lascia poi, per evaporazione, collo aspetto di una resina trasparente, splendida, amorfa, fragile e di un bruno cupo, capace di ammollirsi nell'acqua bollente e di formare con essa una massa pastosa, che ritorna dura e fragile nel disseccarsi. Scaldata su lamina di platino, si accende e brucia con fiamma vivace, formando un residuo di carbone voluminosissimo.

È poco solubile nell'etere, facilmente solubile nell'acido solforico concentrato e nell'acido acetico monidrato, che colora di bruno. Si discioglie ugualmente e con facilità negli alcali caustici carbonati, in soluzione di un bruno cupo, da cui è riprecipitata col mezzo degli acidi in forma di fiocchi giallastri.

L'altra materia colorante possiede qualità poco diverse dalla precedente, tranne che è quasi insolubile nell'alcole freddo, solubile facilmente nell'alcole bollente, da cui si depone in forma di una polvere bruna, la quale, raccolta su feltro e seccata, si conglomera in masse coerenti, di un bruno più o meno cupo, friabili e di frattura slucida.

Ambedue le materie qui descritte sono azotate, e differiscono perciò per la loro costituzione dalle resine. Non contengono ossido di ferro.

Il giallo particolare del cotone detto nanchino deriva senza fallo da maggior copia, che vi si riscontra, di tali materie coloranti.

COTONE (INFLUENZA DEGLI AGENTI CHIMICI SULLA TENACITÀ DEL) (*chim. tecn.*). — Per conoscere come e quanto le fibre del cotone abbiano perduto od acquistato di resistenza per opera degli agenti chimici a cui si sottopongono le matasse ed i tessuti del cotone allorchè si sottopongono all'imbianchimento ed alla mordanzatura, O'Niel intraprese una serie di esperienze, dirette a determinare la resi-

Digitized by Google

stenza dei fili dopo che soggiacquero o ad una od all'altra di tali operazioni.

Quando s'imbiancano le tele di cotone col metodo detto per impressione, loro si fanno subire varie operazioni, tra cui il passaggio della tela per tre volte su lastra di rame rovente; immersione per 16 ore nel latte di calce; altra immersione per detto tempo nel sapone di resina; bagno di più ore nel liquido decolorante (cloruro di calce); bagno di più ore nell'acido cloridrico diluito, la tela si allunga e si restringe; e con questo cresce la resistenza dei fili dell'orditura e diminuisce quella dei fili della tessitura. L'aumento di forza si può spiegare dal restringersi delle fibre; ma, comunque sia, nel complesso la tela non perde della sua tenacità quando s'imbianca col modo indicato.

La stessa tela fu stampata, tinta in porpora di robbia, insaponata, ecc., indi sperimentata per la sua resistenza: si vide che i fili della tessitura avevano acquistato un tantino di resistenza maggiore, mentre quelli dell'orditura avevano perduto un poco. La tela si era accorciata tanto che perdette quella lunghezza (di 2 metri) che aveva acquistata nell'imbianchimento.

Per conoscere l'influenza della mordanzatura sui fili del cotone, fu preso del calicò stampato a lunghe righe e mordanzato pel rosso di robbia, fu immerso nell'acido cloridrico diluito per togliere il mordente, e poscia si esperimentarono i fili già mordanzati ed i contigui non mordanzati; i primi avevano perduto notevolmente di resistenza. Così pure il cotone cardato e sottoposto ai mordenti di ferro mostrò di avere perduto, ed il simile si dica del cotone trasformato in pirossilina. Fibre di cotone mercerizzate, ossia trattate con liscivia di soda del p. sp. di 1,25 (con ciò raccorciatesi di 3^{mm},525 sulla loro lunghezza primitiva di 21^{mm},768) mostrarono di avere accresciuto di $^1/_6$ la loro forza di resistenza.

La fibra del cotone, qualora stia a lungo in contatto con un alcali libero, di cui si trovi impregnata, per qualche operazione a cui fosse sottoposta, perde molto della sua tenacità. Dove e Dancer fecero alcune osservazioni importanti sulle cotonine che erano state impresse con endaco e dato loro l'apparecchio col silicato di soda. La fibra, in esse, a capo di due anni aveva perduto un terzo della sua tenacità normale; mentre altre pezze della detta tela, impresse pure con endaco, ma con apparecchio d'amido, conservavano per intero la loro robustezza. Eglino trovarono che certe pezze col silicato, piegate ed imballate promiscuamente insieme ad altre con amido, mantenevano una forza maggiore di fibre nelle parti più vicine alle inamidate, e nell'interno si mostravano indebolite. Esaminando il fenomeno, si accertarono che la differenza proveniva da ciò, che alla tela inamidata nel contatto avevano ceduto della soda, la quale vi si era diffusa fino ad una certa profondità; onde ivi contenevano un silicato con $^1/_3$ ed anche $^2/_3$ di meno della soda primitiva. Per conseguenza, dove il silicato era rimasto intatto, cioè nell'interno della pezza, l'alcali aveva affievolita la fibra; dove si era disalcalizzato, essendo diminuito il potere corrosivo alcalino, la fibra non aveva troppo sofferto. Nelle parti d'onde l'alcali era stato sottratto in copia maggiore la fibra era assai meglio conservata. Videro che ciò si replicava anche per altri casi, come in quello, per es., delle pezze di tela involte da carta, in cui, avendo la carta sottratto dell'alcali, le parti d'onde era avvenuta la sottrazione apparivano assai più forti delle interne.

Un altro curioso fenomeno, degno di essere notato, come il mentovato, dagli stampatori di tele dipinte, ebbero eziandio da osservare su calicò impressi con endaco ed aventi parti bianche o di riserva. La pasta per la riserva conteneva solfato di piombo, che nei bianchi si era fissato sulle fibre nelle operazioni successive per l'azione della calce e dell'acido solforico; e negli spazii bianchi o di riserva, contenenti il solfato di piombo, la tenacità delle fibre era diminuita di $^1/_3$ rispetto alle parti azzurre. Il calicò aveva ricevuto l'apparecchio col silicato di soda. Indagando da qual cagione una differenza sì notevole di tenacità, si accorsero che proveniva dalla reazione tra il solfato metallico ed il silicato alcalino: si era formato del solfato di soda per doppia decomposizione, il quale impregnando la fibra, e cristallizzando e sfiorendovi in mezzo l'aveva gonfiata e lacerata. E di fatto, esaminando le fibre col microscopio, le videro di apparenza tondeggiante, in cambio di quella schiacciata che è loro naturale, con frammezzo dei cristallini solubili nell'acqua.

COTONE (RICONOSCIMENTO TRA LE ALTRE FIBRE TESSILI) (*chim. tecn.*). — Spesse volte nei filati e nei tessuti si fa mischianza del cotone con altre fibre tessili, principalmente con quelle del lino, canapa, lana e seta, per cui occorre avere mezzi adatti affine di dimostrarvene la esistenza con certezza, in ispecie allorchè si tratti di questioni insorte tra fabbricanti e venditori ed acquirenti, perchè dagli uni fosse venduta una stoffa come di canepa, lino, lana e seta puri, e dagli altri si dichiarasse essere stati fraudati dandola di materia mista, e perciò di qualità e prezzo inferiore a quanto dovrebb'essere.

Discernimento del cotone dal lino. — Roettger insegnò di prendere una soluzione bollente di potassa caustica e d'immergervi il filo torto o una lista del tessuto in cui si sospetta che col lino sia commisto del cotone. L'alcali colora di giallo intenso le fibre del lino, ed agisce lievemente su quelle del cotone. Trattandosi di tela, se ne taglia un pezzetto di 5 centim. quadrati e s'immerge in soluzione bollente fatta con pesi uguali di potassa caustica e di acqua. Si toglie

Digitized by Google

la tela dopo 2 minuti di bollitura, si spreme lievemente fra più fogli di carta bibula e si estraggono cinque o sei fili tanto dal lato della tessitura, quanto da quello dell'orditura. Alla vista si discernono immediatamente quelli del lino perchè gialli, e quelli del cotone perchè scoloriti o giallicci appena.

Qualora si tratti di filo torto, si opera similmente, e poi si osserva il filo con buona lente; si storce e si separano delicatamente le fibre, ponendo da una parte le scolorite e dall'altra le colorite.

Kusmann pel lino e cotone crudi si vale di potassa caustica sciolta a freddo. Il cotone dopo immerso nell'alcali si contrae e ravvolge sopra se stesso e piglia il grigio chiaro od il bianco sporco; il lino si contrae anche di più, con movimenti visibili, e si tinge contemporaneamente di un giallo arancio manifesto.

Un altro mezzo consiste nell'immergere il tessuto misto in un olio grasso, indi spremere forte per togliere tutta l'eccedenza della materia oleosa. I fili di lino diventano trasparenti, quelli di cotone rimangono opachi. Sfilando il tessuto si possono distinguere visibilmente i fili delle due sostanze tessili. Non occorre che si levi l'apparecchio della tela, ma è necessario che sia ben disseccata in precedenza.

Chevallier propose, pel detto scopo, d'imbevere il tessuto in una soluzione satura di zucchero e di cloruro di sodio, di seccarlo, sfilarlo e dar fuoco a ciascun filo separato del tessuto e dell'ordito. I fili di cotone abbruciano lasciando un carbone nero; quelli di lino forniscono un carbone grigio.

Kindt usa l'acido solforico per discernere il cotone dal lino e dalla canepa. Fa bollire un pezzetto di tela nell'acqua, a toglierle l'apparecchio; la secca; la tuffa per due minuti nell'acido solforico concentrato; la tela si fa diafana, il cotone pel primo rimane convertito in gomma, mentre il lino non è per anco trasformato. Si lava con acqua che scioglie la materia gommosa ingenerata dal cotone; si neutralizza l'acido aderente con soluzione diluita di potassa caustica; si lava la tela con acqua pura e si secca. Essendo il cotone stato disciolto, la trama non contiene più che i fili del lino, e, contando i mancanti, si può calcolare quanto del primo fosse commisto coll'altra.

Boettger insegnò più modernamente un altro mezzo facile e speditivo per il discernimento del cotone dal lino, allorquando siano tessuti insieme. Si taglia una striscia della tela della lunghezza di 8 a 10 centim. e della larghezza di 4 all'incirca; se ne sfilano gli orli per 8 a 10 millimetri e s'immerge per metà in una soluzione alcolica di rosso di anilina, fatta con 8 grammi di fucsina per 60 gr. di alcole. Scorsi alcuni istanti, si ritrae la striscia dal bagno e si lava con acqua finchè il lavacro rimanga scolorito, e poi si trasporta, umida ancora, dentro cassulina con ammoniaca, in cui si lascia per 1 a 3 minuti al più. I fili di cotone (se ve ne ha) si scolorano immediatamente, e dopo breve tempo appaiono perfettamente bianchi, per quanto siano esigui, mentre quelli del lino conservano un bel colore roseo. Qualora si voglia conservare la striscia stinta parzialmente come si disse, non si attenderà che si secchi, ma, dopo un lavacro rapido con acqua fredda, si dovrà immergere in una soluzione diluitissima di soda, fatta con 15 gr. dell'alcali per un mezzo litro di acqua. Quand'anche la tela fosse stata saponata in precedenza, non per tanto verrebbe a mancare l'effetto.

Discernimento del cotone dalla lana. — Quando si tratti di distinguere il cotone dalla lana, uno dei mezzi usuali consiste nello sfilare la tela, tanto dalla parte dell'ordito quanto da quella del tessuto, indi accostare ciascun filo alla fiamma di una candela o ad una piccola bragia. I fili di lana abbruciano con quell'odore che è proprio dei capelli e delle sostanze cornee in genere, mentre quelli di cotone nell'ardere non danno che l'odore delle materie legnose.

La potassa caustica in liscivia gagliarda e coll'aiuto del calore scioglie la lana e lascia intatte le fibre del cotone: si prendono 10 grammi della stoffa mista, si fanno bollire agitando più volte in liscivia di potassa della densità di 12° Baumé; la lana si scioglie e saponifica ed il cotone rimane alterato appena. Si cessa dal bollire allorchè la lana è sciolta (svolgesi ammoniaca durante l'operazione); si lava il residuo indisciolto, si secca e si pesa, e così risulta la proporzione del cotone. È un procedimento utile per quei casi particolarmente nei quali il cotone fosse stato filato insieme colla lana.

Una tela mista di cotone e lana, immersa in soluzione di acido picrico, rimane tinta di giallo ne' fili di lana soltanto, dacchè quelli di cotone restano bianchi. Coi fili ad uno ad uno l'effetto è più manifesto; se non che le differenze non riescono di troppa perspicuità, perchè tra il bianco ed il giallo non sussiste una differenza tanto appariscente quanto tra il bianco ed altri colori più vivaci del giallo.

Liebermann per evitare un tale inconveniente si valse di un altro mezzo. Fece una soluzione di fucsina e, mescolata con una liscivia alcalina, la bollì fino a scoloramento; indi, feltrando per separare un prodotto fioccoso che si depone, vi tuffò, ben calda ancora, una tela mista o fili misti per alcuni minuti secondi. Ritraendoli, rimangono sempre incolori, ma trasportandoli nell'acqua fredda e lasciandoveli immersi, ovvero lavandoli con acqua pure fredda, ne ebbe colorata di rosso la lana, ed il cotone rimase perfettamente senza colore. Si pone a seccare, indi si può discernere filo per filo il cotone dalla lana, come pure si può nei fili delle due fibre attorcigliate insieme riconoscere con lente le fibre del cotone da quelle della lana, e separarle con apposito strumen-

Digitized by Google

tino o con punta di ago, aiutandosi con una lente. Tale processo può essere eziandio applicato ai tessuti tinti, perchè il rosso rende più intenso il coloramento della lana rispetto al cotone. Il liquido o soluzione alcalina di fucsina si prepara facendo bollire alcuni grammi di fucsina in 30 gr. d'acqua in matracciuolo, e, quando è bollente, aggiungendovi a goccia a goccia una liscivia di potassa, sinchè la decolorazione della fucsina sia completa. La soluzione, dopo che fu feltrata, può conservarsi per lungo tempo in vaso ben tappato, e quando si vuole adoperare, giova che si scaldi, quantunque non sia cosa indispensabile.

Discernimento del cotone dalla seta. — La seta fa come la lana; la canepa ed il lino come il cotone; onde il mezzo descritto, mentre serve per riconoscere il cotone dalla lana o dalla seta, non varrebbe quando è unito con altre fibre vegetali.

Lebaillif e Lassaigne usarono la soluzione del nitrato di biossido di mercurio per riconoscere il cotone tessuto fra la lana o la seta. Vi si fa bollire un pezzetto della stoffa per 20 o 25 minuti; il cotone rimane bianco, e le fibre animali si colorano d'amaranto. Il lino e la canepa si comportano come il cotone.

Anche il solo acido nitrico, in cui si fa bollire la stoffa mista, fa distinguere il cotone dalle fibre animali: quello rimane incoloro, le altre si tingono di giallo, specialmente la lana.

Maumené trovò che il bicloruro di stagno serve pel detto scopo, quando vi si immerga la stoffa mista e si faccia bollire. I fili di seta e lana si tingono di nero, mentre quelli del cotone o di altre fibre vegetali comuni non acquistano coloramento.

Anche il piombato di soda (soluzione dell'ossido di piombo nella soda caustica) produce un effetto somigliante a quello del bicloruro di stagno. Bollendovi la stoffa mista, la lana si tinge di nero per la formazione del solfuro di piombo, ed il cotone non si colora punto.

Per discernere il cotone dal lino e dalla canapa, Vétillard si valse ancora della reazione diversa che danno coll'iodio, trattando poi coll'acido solforico diluito.

La soluzione d'iodio si prepara con 1 p. d'ioduro di potassio sciolto in 100 p. di acqua, e vi si aggiunge dell'alcole. Quando si vuole procedere all'osservazione fa d'uopo preparare le fibre: se *crude*, si terranno immerse per mezz'ora in acqua alcalizzata lievemente col carbonato di soda, indi si laveranno; se *apparecchiate*, ossia se ricevettero l'ingommamento, si tufferanno nell'acqua semplice, o lievemente alcalina, e che sia bollente; se *tinte*, si stingeranno al possibile. Così preparate e secche, si sfileranno e ditorceranno per estrarne parecchie, che si stenderanno su vetrino e si bagneranno con una goccia di glicerina, affine di renderle trasparenti. Per la reazione coll'iodio, si farà cadere una gocciola della soluzione su vetro, e vi si trasporteranno le fibre, lasciandovele per qualche minuto, acciò s'imbevano bene. Trascorso detto tempo, si toglierà l'eccesso del liquido con carta bibula, e si copriranno con vetrino sottile e quadrato, vicino ad un lato del quale si stillerà qualche gocciola di acido solforico diluito coll'acqua o la glicerina pura, e si toglierà con carta bibula l'eccedenza che passerà dal lato opposto. Col detto mezzo si cerca di levare tutto l'iodio che vi è in soprappiù.

Le fibre del *cotone* rimangono tinte di azzurro con macchie gialle nell'interno o nell'esterno.

Le fibre del *lino* si colorano di azzurro al di fuori e di giallo nell'interno.

Le fibre della *canapa* si tingono di giallo vicino agli orli e di azzurro pel rimanente.

Vétillard consiglia l'esame microscopico delle fibre per distinguere il cotone dalla canepa e dal lino, e ne descrive le differenze appariscenti.

La fibra del *cotone* è un pelo vuoto che si assottiglia gradatamente verso la punta, la quale è per lo più tondeggiante. Forma una specie di sacco, chiuso da un estremo, aperto dall'altro, colle pareti schiacciate, e ciascun pelo sembra separato affatto dall'altro, piatto od attortigliato sopra se stesso. Tale aspetto è caratteristico. Si veggono pel lungo de' peli linee splendenti, disgiunte pel mezzo di ombre lievemente sfumate che loro comunicano l'apparenza di un cercine marginale, e danno indizio della grossezza della parete, la quale è tenuissima rispetto alla cavità. Non vi si discerne struttura fibrosa; la sostanza pare membranacea ed increspata spesso irregolarmente, come avviene di membrana stirata per più lati e maniere. I tagli trasversali sono sempre separati, tondeggianti a modo delle reni. Il canale centrale risponde ad una linea nera, che segue gli andamenti delle fibre. Le fibre del cotone differiscono essenzialmente da quelle degli altri tessili usati nell'industria per la forma piatta e per la disposizione tortigliosa che si va avviluppando come un nastro ravvolto in elica a lunghe spire.

Le fibre del *lino*, viste con ingrandimento di 300 a 400 diametri, hanno l'aspetto di lamine o tubi lisci, con lievi strozzature semplici o doppie di distanza a distanza, quasi come salsiccia co' ligamenti flosci. Visti ad occhio nudo parrebbero semplici, ma coll'aiuto del microscopio si riconosce che sono a fasci di fibre più tenui, aderenti insieme. Si distrugge l'aderenza coll'uso moderato degli alcali diluiti e delle soluzioni dei cloruri alcalini, e con un ago che si passa colla punta delicatamente tra fibra e fibra, le quali per lunghezza si protendono da 1 a 6 centimetri. Se pongasi una di tali fibre nell'incavo di un porta-oggetti del microscopio, fatto di bitume, e si bagni con glicerina, e poi si esamini con ingrossa-

Digitized by Google

mento di 200 a 300 diametri, si scorge quanto segue:

È un cannellino trasparente, col vuoto interno sottilissimo rispetto al diametro esterno, e talvolta non apparisce nemmanco. Ha superficie liscia, e striata qualche volta, di diametro quasi uniforme, tranne che agli estremi. Se ne vede di piatti ma non ravvolti come le fibre del cotone. Gli estremi sono a punte fini e allungate come negli aghi; ma si riscontrano eccezioni. Nei tagli trasversali hanno aspetto di poligoni di lieve aderenza, con angoli sporgenti, e lati dritti, o lievemente convessi allorquando le fibre derivano dal corpo dello stelo. In ciascun poligono apparisce un punto nero e brillante. Il canale interno è tondeggiante e raramente schiacciato.

La *canepa* ha fibre di lunghezza somigliante a quelle del lino, alquanto più grossette, colle strie longitudinali più profonde e palesi, e lati sporgenti manifestissimi. Più spesso del lino, ve se ne riscontrano di schiacciate; non sono ravvolte a spirale. Allorchè fu imbiancata, sul più delle fibre si scorgono fenditure profonde e ben distinte, parallele all'asse, e mai oblique come se ne vede nel lino. Le punte delle fibre sono schiacciate, l'estremo tondeggiante e con contorni svariatissimi, ed a somiglianza ora di spatola, ora di ferro di lancia; sovente anche irregolarissime. Ne' tagli trasversali differiscono assai dal lino: si direbbero fibre intrecciate, con forte aderenza. Non mostrano regolarità ed uguaglianza: o sono poligoni ad angoli sporgenti, o figure irregolari con angoli incavati e contorni tondeggianti. Nei gruppi tali figure sono conteste le une colle altre, e talvolta non vi si discernono le linee di separazione, tanto che paiono un tutto omogeneo, ed occorrono artificii di luce per riconoscere le linee di separazione. Nell'interno vi ha una cavità corrispondente al canale centrale, di forma allungata ed irregolare come il contorno esterno (1).

COTONE (OLIO DI) (*chim. tecn.*). — Si trae dai semi del cotone e principalmente dal *gossypium usitatissimum*, o cotone erbaceo, che coltivasi generalmente nell'Asia Minore, nella Siria, nell'Africa settentrionale, nelle Indie, nella Cina, e nelle isole di Cipro, di Candia, di Malta e di Sicilia. I semi del cotone stanno rinchiusi in una cassula ovoide, formata di tre a cinque loggie, contenenti ognuna da tre ad otto grani avviluppati da una lanugine bianca o gialla, che costituisce il cotone, propriamente detto; il parenchima di detti semi è oleoso e di color bianco-verdognolo.

Questi semi sono separati dalla lanugine che li avviluppa mediante mulini di forma speciale, formati per lo più di due o di quattro rulli di legno vicini l'uno all'altro, in modo che i soli filamenti possano passare loro frammezzo, mentre i semi ne sono rigettati fuori. Tali semi, sottoposti a pressione coi metodi ordinarii e mediante il concorso di conveniente calore e di alquant'acqua, danno un olio assai abbondante, che, visto in gran massa, appare di color bianco oscuro. Si potrebbe metterlo in commercio in tale stato, ma si preferisce per lo più di sottoporlo ad un trattamento di depurazione, per cui acquista la limpidità ed il colore ambrato degli olii di sesamo e di ravizzone, ai quali rassomiglia anche non poco pel sapore; ne differisce però in ordine alla densità, la quale ne è di alquanto superiore; a 15° la densità dell'olio di cotone è = 0,9306. Usasi soprattutto come olio da bruciare, nella fabbricazione dei saponi e nella sofisticazione degli altri olii di maggior costo; nel Brasile ed in talune altre regioni dell'America s'impiega anche quale sostanza alimentare. Arriva nei porti europei in botti di varia grandezza, ed il centro principale del suo commercio è Marsiglia (*Dictionnaire de commerce et de navigation*).

Nella Cina, dove l'olio di cotone è di uso antichissimo, si pratica per la sua estrazione il metodo seguente: dopochè i semi subirono un primo schiacciamento, si separano con un setaccio le parti rimaste grosse, che si sottopongono a nuova operazione; il prodotto si dispone sopra un diaframma che forma come il falso fondo d'una caldaia, sul fondo della quale si fa bollire una certa quantità di acqua. Il vapore che si svolge traversa la massa della polpa e ne opera la cottura; si arresta l'operazione quando il vapore non è più assorbito dalla sostanza vegetale e si svolge in abbondanza dalla parte superiore dell'apparecchio. Così cotta la polpa, si conforma in pani, che sottopongonsi al pressoio. Con tal processo i Cinesi possono agire sopra una più grande quantità di materia, ed ottengono nello stesso tempo una maggior somma di effetto utile dalla pressione.

Non è a dire però che la quantità d'olio che si ricava è più o meno considerevole, secondo che l'operazione è più o meno ben diretta; il ricavo può essere molto favorito dalla buona disposizione de pani sotto il pressoio e dalla loro sollecita formazione quando la polpa è ancora calda. Si usa, appena l'operazione è terminata, di schiacciare di nuovo i panelli, di cuocerli una seconda volta col vapore e sottoporli ad una seconda pressione. Con questo secondo trattamento si ottiene un decimo circa della quantità d'olio precedentemente estratta (P. Champion, *Industries anciennes et modernes de l'empire chinois*).

La fabbricazione dell'olio di cotone è un'industria

(1) In FIBRE TESSILI (*chim. tecn.*) si daranno le figure che rappresenteranno quelle del cotone, del lino e della canepa, ingrandite col microscopio.

Digitized by Google

affatto moderna e che in pochi anni ha preso considerevole sviluppo.

I caratteri distintivi dell'olio di cotone sono i seguenti:

Acido nitrico. — A freddo, nessun coloramento; a caldo, coloramento in rosso-bruno intenso. Siffatto carattere serve anche a distinguere piccole quantità di olio di cotone frammisto con frode all'olio d'olive. Tale reazione, quantunque comune fino ad un certo punto coll'olio di sesamo, si può tuttavia ritenere come la più caratteristica.

Acido solforico. — Senza agitazione, coloramento in bruno; con agitazione, coloramento in bruno-rossiccio molto intenso.

Bicloruro di stagno fumante. — Coloramento giallo-rossiccio immediato, che coll'agitazione si fa rosso-ranciato trasparente; la massa si addensa in seguito, diventa filamentosa ed infine si solidifica.

Cloruro di zinco. — Nessun coloramento a freddo; coloramento bruno-nericcio a caldo.

Acido fosforico. — Emulsione di color giallo dorato a freddo; a caldo il coloramento volge al rosso e si produce una schiuma bigiognola.

Pernitrato di mercurio. — Coll'agitazione si mescola facilmente all'olio, formando una massa gelatinosa di color giallo-pallido; uguale reazione vi esercita l'acido iponitrico.

Potassa; ammoniaca. — Sapone omogeneo giallo-rossigno con vene bigie.

COTONE (PURIFICAZIONE DELL'OLIO DI) (*chim. tecn.*). — L'olio di cotone è trattato industrialmente per renderlo più puro, e per estrarne degli acidi grassi, al quale oggetto si comincia ad operarvi a caldo con una soluzione di carbonato di soda od un latte di calce. L'olio rimane defecato, e se ne ha un magma vischioso, che si separa facilmente e che contiene in combinazione coll'alcali o colla calce la parte più alterabile dell'olio. È una specie di saponulo, di color bruno, vischioso, e più consistente allorquando si fece uso della calce in cambio del carbonato di soda.

L'olio che rimane non saponificato si scolora poscia coll'ipoclorito di calce e l'acido cloridrico debole: il saponulo è tenuto a parte per ritrarne degli acidi grassi per distillazione; al quale effetto si comincia a farlo bollire per alcune ore in contatto dell'acido solforico della densità di 10° Baumé; separatasi la parte oleosa, per decantazione, dal liquido acido, si fa susseguentemente bollire affine di scacciarne le parti acquose. Durante la bollitura l'acido libero, il quale era rimasto frammischiato coll'olio, si concentra, reagisce, svolge dell'acido solforoso, mentre si depone sul fondo della caldaia una materia di un verde azzurro intenso, che col raffreddare acquista molta consistenza; la parte liquida è pure colorata di verde. L'acido solforico in tale sua reazione decompone forse alcuni principii eterogenei, tolti i quali, si può indi procedere alla distillazione degli acidi grassi senza che soggiacciano ad alterazione.

Il grasso verde così ottenuto, quando sia sottoposto a distillazione coll'aiuto del vapore sovracaldo a 205°, fornisce 65 per 100 di acidi grassi grezzi: nell'apparecchio distillatorio rimane come residuo fisso una materia di un nero splendente, fluida a caldo, tumefatta spesse volte per l'iniezione del vapore sovracaldo, e che nel raffreddare piglia la consistenza solida dei residui del catrame distillato.

La materia colorante che s'ingenera tra l'acido solforico e la parte dell'olio trasformato in saponulo dal sale di soda o dalla calce, fu esaminata da Kuhlmann, e descritta nel 2° vol. di quest'Opera a pag. 692; gli acidi grassi grezzi, derivanti dalla distillazione col vapore, sono indi purificati e posti in commercio.

Desumemmo da uno scritto di Kuhlmann la purificazione dell'olio di cotone, quale fu descritta; ora aggiungeremo altri particolari, secondo che si hanno riferiti da Dougty e Key.

Fatta l'operazione colla calce o col carbonato di soda, per la defecazione dell'olio grezzo, si raccoglie il magma mucilaginoso o saponulo che si depone, e se ne carica una quantità di 3000 chilogrammi entro tino di legno, di grosse doghe, cerchiato di ferro, di capacità doppia della materia introdottavi, sul cui fondo s'avvolge un serpentino di piombo, avente 5 cent. di diametro e tutto pertugiato. Si manda vapore nel serpentino, continuando fino a tanto che il saponulo abbia acquistato la temperatura di 90°, e poi si aggiungono 10 chil. di calce ridotta in poltiglia chiara con acqua, per 100 chil. della materia grassa che può essere contenuta nella mucilagine. La poltiglia di calce non si versa che a poco a poco, agitando di continuo finchè la mescolanza raggiunga il grado di bollitura; a questo punto la schiuma e le fibre salgono a galla; e si van togliendo col mezzo di una schiumaruola a bisaccia, pe' cui pertugi passa l'olio e ricade nel tino, mentre vi rimane sopra la materia della schiuma.

Si continua la bollitura per 6 ore, partendo dal momento in cui ebbe a cominciare, avendo cura che la schiuma non ricada e non si rimescoli colla massa liquida. A termine del detto tempo si chiude la chiave che conduceva il vapore, e si aggiungono per ogni 1000 chil. della mucilagine 125 chil. di acido solforico del p. sp. di 1,85 che fu diluito con 375 p. di acqua, valendosi di un mestolone di piombo, col fondo tutto foracchiato, e che si colloca nel centro del tino, acciò l'acido si distribuisca in sottili zampilli sulla materia bollente. Frattanto si va agitando la materia fino al fondo, perchè l'acido le si mescoli uniformemente, regolando il

cadere di questo in modo che, per una troppo sollecita affusione, non faccia rigonfiare il liquido e inducalo a traboccare. Si formano nuove schiume che si tolgono, e si ricomincia la bollitura, che si mantiene per altre quattro ore, dopo di che si lascia acquietare per 10 ore.

Trascorso questo tempo, la materia si divise in tre strati: il superiore che è formato della materia grassa; il medio, dell'acqua che tiene in soluzione varii sali; l'inferiore, del solfato di calce ingeneratosi, e più di altre materie insolubili e pesanti. Si decanta la parte grassa, si travasa in altro tino ove si scalda fra i 36 ed i 38°; si lava diligentemente con acqua inacidita dall'acido solforico o dall'ossalico per togliere tutta la calce; si lascia in riposo acciò l'acqua si separi e precipiti il sale calcare, indi si versa in recipiente, d'onde poi si trae quando si vuole sottoporre alla distillazione.

La parte acquosa ch'era nel tino e d'onde pienamente fu separata la materia grassa, si può usare per concime, e qualora sia adoperato il carbonato di soda nella defecazione dell'olio, si può svaporare e concentrare per ricavarne il solfato di soda. In cambio poi dell'acido solforico servirebbe anche il cloridrico, ma con meno profitto per l'andamento della operazione.

Per la distillazione della materia grassa, se ne carica un alambicco adatto, e poi vi s'introduce un afflusso di vapore affine di portarne la temperatura a 100°, prima di accendere il fuoco nel forno annesso; quando si è acceso il fuoco, e la materia grassa sia scaldata a 150°, comincia la distillazione tra 285 e 290° e tutti i prodotti sono volatilizzati. I grassi distillati si usano per candele e per saponi; la feccia vischiosa che rimane nel fondo dell'alambicco si fa uscire per mezzo di chiave che è nel fondo stesso, e si getta via.

COTONE (*farm.*). — Fra tutte le materie usate in medicina, è solo il cotone che debba esclusivamente le proprietà terapeutiche al cellulosio di cui è formato.

Il cotone cardato si usa per le scottature, applicandolo sulle parti bruciate in istrato più o meno denso, e giova come un calmante efficace del dolore, non sapremmo bene se per l'impedimento che oppone all'aria di venire in contatto immediato della parte addolorata, ovvero per una sua azione specifica. I chirurghi lo adoprano eziandio per seccare le piaghe. Impregnandolo col nitro o col clorato di potassa serve talvolta per farne una specie di moxa.

Come stittico ed antisettico fu pure proposto il cotone fulminante o pirossilina, la cui preparazione sarà descritta in altro luogo (*vedi* Pirossilina).

COTONE (*chim. agr.*). — Il cotone è una specie di lana vegetale più o meno fine, che inviluppa i semi di un genere di piante che appartiene alla poliandria monadelfia di Linneo, ed alla famiglia delle malvacee secondo il Jussieu. Questa pianta numera molte varietà, fra cui le principali sono:

1° Il cotone erbaceo (*gossypium erbaceum*), che cresce in Egitto, in Siria, nella Persia e nelle Indie orientali, dai quali paesi la sua coltivazione propagossi nella Sicilia, nelle provincie meridionali, come nell'Andalusia in Ispagna. Talvolta è una pianta annuale, che non è alta più di mezzo metro; talora vedesi colla forma di un arbusto che sale all'altezza di più di un metro e mezzo, ed ha il piede vivace e legnoso.

2° Il cotone-arbusto, il quale vegeta nelle regioni tropicali, e produce il cotone a lunga lana dell'America del Sud e dell'Africa.

3° Il cotone arboreo (*gossypium arboreum*), che giunge a 7 od 8 metri.

La lana del cotone è chiusa in una capsula dove stanno i semi, ai quali aderisce fortemente, ed è protetta dall'involucro esterno fino a tanto che sia giunta a maturanza; il calore del sole la fa aprire, ed è allora il momento di raccoglierla. Questa raccolta si opera alcuni giorni dopo che la capsula si è aperta; e siccome la pianta non cessa di produrre altro che all'epoca delle forti brine, così essa è fatta successivamente nei mesi di agosto, settembre ed ottobre. L'epoca delle brine, che uccidono la pianta, è una delle cagioni predominanti della più o meno abbondante raccolta del cotone.

Tutte le varietà del cotone esigono un terreno sciolto ed asciutto, ma capace di essere irrigato. La vicinanza del mare è generalmente assai favorevole alla di lui vegetazione, perchè i venti che abitualmente regnano sulle coste sono carichi di particelle di cloruro di sodio.

Allorquando si cominciò a coltivare il cotone, non si usavano ingrassi, e l'unica pratica cui si si atteneva era di lasciare per qualche anno la terra a maggese; ma dopo che la coltivazione ha preso una estensione grandissima, si cominciò a domandare quali erano le materie fecondatrici che meglio convenissero. Sulla costa del Malabar si conservano gli escrementi umani in vaste fosse, gettandovi sopra della sabbia e della terra leggera: con questo miscuglio si formano delle focaccie, che, dopo disseccate, si spezzano, e ridotte in polvere si spargono sui campi dove si coltiva il cotone. Si suole ancora inondare in quel paese le terre per alcuni mesi, allo scopo di migliorarle con la permanenza delle acque, giacchè i depositi pantanosi formati dai fiumi e dai torrenti sono riconosciuti come opportunissimi. Ma nell'America l'ingrasso più stimato pel cotone è quello che si ottiene raccogliendo il fango degli stagni salati, e ad essi stanno del pari pei buoni effetti la marna e la calce.

In Inghilterra si sono analizzati il fusto, la semente e la lana del cotone, e da quest'analisi ben

Digitized by Google

presto si conobbe la grande utilità degli ingrassi di cui parlammo.

La fibra del cotone a lunga lana, appartenente alla varietà che in Inghilterra dicesi *sea-island*, diede una quantità di ceneri la cui composizione centesimale era la seguente:

Materie solubili nell'acqua.

Carbonato di potassa	44,8	64,00
Cloruro di potassio	9,9	
Solfato di potassa	9,3	

Materie insolubili nell'acqua.

Fosfato di calce	9,0	36,00
Carbonato di calce	10,6	
Perossido di ferro	3,0	
Allumina e perdite	5,0	
Fosfato di magnesia. . . .	8,4	
		100,00

La pianta del cotone non è preziosa soltanto per la lana, che è il principale suo prodotto, ma eziandio per la semente, la quale, sottomessa allo strettoio, dà un olio eccellente per la illuminazione e la fabbrica dei saponi, e che in alcuni paesi è ancora mangiato. Ricavato l'olio dal seme, rimane una focaccia che contiene 4,52 per 100 di acqua, 4,02 di azoto e molti fosfati; taluni, particolarmente nelle provincie meridionali, dove coltivasi estesamente la pianta, usano della focaccia di cotone per ingrassare il bestiame, ma esso comunica alla carne un sapore piuttosto disgustoso. Se però a tal uopo non serve molto, per la ragione accennata, può tornare vantaggiosissimo prevalendosene quale ingrasso. Il Bechi a quest'uopo ha fatti molti esperimenti sul frumento e l'avena, comparando l'azione del concime comune con quello del panello di cotone, e ne ottenne i seguenti risultati:

Natura dell'ingrasso		Quantità per ettaro	Raccolta nel 1843 di frumento	Raccolta nel 1844 di avena	Eccesso delle raccolte sopra le terre non concimate	Azoto dell'ingrasso
Terra senza ingrasso	chil.	»	667	611	»	»
Panello di cotone	»	750	1001	940	662	30,2
Concime comune	»	28750	1078	1316	1116	115,0

L'ettolitro di frumento pesava chilogr. 77, quello dell'avena 47. I prodotti sarebbero in ragione dell'azoto contenuto dall'ingrasso, ma giova notare che l'azione del concime comune si prolunga per quattro anni.

Anche i residui delle fabbriche dove si fila e si tesse il cotone danno un eccellente ingrasso. La quantità che se ne raccoglie sale al 7 o all'8 per 100 del cotone lordo. Questi residui fermentano con estrema facilità, e servono per eccellenza a formare i letti caldi degli ortolani, mescendoli ad un poco di letame di cavallo.

COTUNNITE (sin. *Cotunnia, Cloruro di piombo*) (*chim. min.*). — Trimetrica, in cristallini generalmente acicolari tenuissimi. Bianca, con lucentezza adamantina, o madreperlacea. Si fonde facilmente al cannello, formando sul carbone un'aureola di ossido di piombo. La fiamma di riduzione ne è colorata in bluastro. Colla soda si ha per residuo del piombo metallico:

$$Cl = 25,5 — Pb = 74,5.$$

Trovasi fra i prodotti di sublimazione sulle scorie del cratere vesuviano. Si produsse notevolmente nel 1822. Anche nel 1855 se ne riconobbe la presenza dai professori Scacchi e Guiscardi. Suol esservi accompagnata da cloruro di sodio e da cloruro e solfato di rame.

COTYLEDON UMBILICUS (*chim. gen.*). — Pianta la quale fu lodata, non ha molti anni, come medicamento prezioso contro l'epilessia.

Ridotta in polvere, possiede sapore fresco salato, un po' nauseoso; esposta all'aria ne attrae l'umidità ed esala un odore sgradevole, che somiglia a quello del pesce. L'estratto, quando si tratta cogli alcali fissi o carbonati, svolge, anche senza uopo di scaldare, un gas che ha l'odore ammoniacale in sul principio e passa poscia a quello del pesce, e che si comporta rispetto ai reagenti come farebbe l'ammoniaca.

Da queste osservazioni Hétet fu condotto a sospettare che in detta pianta si contenesse uno di quegli alcaloidi volatili, derivati dall'ammoniaca, che furono scoperti principalmente da Wurtz e da Hoffmann, e già riscontrati in altri vegetali; e per verificare la congettura prese 15 chilogr. dell'*umbilicus*, e li sottopose con acqua e calce alla distillazione, e ne ottenne un idrolato alcalino, avente l'odore del pesce. Neutralizzato il liquido con acido cloridrico, n'ebbe un misto di cloruro d'ammonio e di un cloridrato di alcaloide, che poscia separato dal sale ammoniacale, fatto cristallizzare, ridotto a doppio cloruro di platino e dell'alcaloide, indi analizzato, trovò essere di *trimetilammina*. Osservò inoltre che nella pianta si contiene del nitrato di potassa in abbondanza.

Istituì poscia anche l'analisi compiuta dell'*umbilicus*, e n'ebbe quanto segue:

Digitized by Google

Materie organiche.

Cellulose	2,035
Amido	
Zucchero (glucoso)	
Mucilagine	
Clorofilla	
Materia colorante gialla	
Olio volatile avente l'odore della sandaraca	
Tannino	
Cera	
Acqua	95,000

Materie minerali.

Cloro	2,063
Acido solforico	
— fosforico	
— silicico	
Potassa	
Soda	
Calce	
Ossido di ferro	
Nitro	0,900
Sale ammoniacale	0,100
Sale di trimetilammina	0,001
	100,099

COUA (*chim. gen.*). — Materia colorante, che deriva dall'isola di Java col nome di corteccia di coua, identica forse colla corteccia soga, pure di Java, e molto somigliante alla corteccia della *rizophora mangle*, usitatissima nel Brasile per tingere in bruno di cioccolatte e per la concia delle pelli. Sembra che anche la coua e la soga appartengano a piante del genere *rizophora*, esse pure adoperate per la tintura e per la concia, e particolarmente alla *rizophora candle*.

È di un rosso bruno, più rossigna che la vecchia corteccia della china, a cui somiglia non poco nell'aspetto. Può raggiungere la grossezza di 12 a 14 millimetri, e talvolta anche di più.

Schnitzlein ne descrisse un campione ch'era in suo possesso, avente la grossezza di 5 millimetri: la corteccia primaria o superiore è di 2 millimetri; la secondaria o sottostante è di 3. Lo strato corticale ha nell'esterno una sottile superficie di cellule suberiche, cui fa seguito uno straterello meno sottile, interrotto da striscie peridermiche. Succedono tre strati di parenchima di colore rosato, i quali alternano con altri tre di tessuto epidermico primario, fra cui si veggono cellule d'apparenza cristallina. La scorza interna ha un parenchima di tre qualità, cioè di grandi cellule contenenti una materia rossa non granulosa; di celluline a gruppi raggiati, coniche, per lo più dinanzi e dietro i fasci epidermici; di cellule medie ch'empiono senz'ordine il rimanente dello spazio. I fasci epidermici sono numerosi, separati da parenchima, e disposti con discreta regolarità, tanto alla periferia quanto a seconda dei raggi. Visti per sezione, paiono rettangolari e quasi angolosi, uniti a 2 ed a 3, e ristretti alla periferia dalle grandi cellule già mentovate.

La corteccia di soga o coua fatta bollire con acqua fornisce circa il 30 per 100 di un estratto bruno, splendente e fragile. La soluzione acquosa, quando è calda ed alquanto concentrata, depone nel raffreddare una materia di un bruno chiaro; l'alcolica è precipitata per aggiunta di acqua. L'etere puro precipita fiocchi rossi dalla soluzione alcolica.

Gli alcali sciolgono facilmente l'estratto acquoso e si colorano di rosso bruno, e gli acidi lo precipitano inalterato dai liquidi alcalini. L'estratto è sciolto per la massima parte dall'acido acetico concentrato, e tale soluzione s'intorbida quando si diluisce con acqua.

L'estratto bruno acquoso, o liquido, o ridisciolto, è precipitato dalla gelatina in rosso; dal cloruro di ferro in verde bruno; dal sottoacetato di piombo in rosso bruno; dal cromato neutro di potassa in bruno rossastro. Gli acidi precipitano la soluzione acquosa dell'estratto, ma non l'alcolica, da cui, se aggiungasi un poco di acido solforico o di cloridrico e si scaldi, si ha un bel coloramento rosso sanguigno, manchevole di stabilità. In allora, saturando con alcali ed acqua, se ne trae un corpo bruno e fragile, alquanto meno solubile nell'acqua calda del precipitato che si ottiene col diluire con acqua la semplice soluzione alcolica.

Facendo bollire lungo tempo la soluzione alcolica inacidita, feltrando, esplorando il feltrato col tartarato cuprico-potassico, si hanno indizii di zucchero. La soluzione acquosa concia perfettamente le pelli che vi stiano immerse.

Bolley, a cui siamo debitori di tali indagini sulle corteccie del soga o coua, cercò invano di separarne un principio di composizione definita, poichè il corpo colorante e conciante che ne conseguì, sottoposto all'analisi, non fornì numeri concordanti. Sebbene dall'analisi non potesse dedurre argomenti per classificarlo, nondimeno opina che appartenga al numero degli acidi tannici, ed abbia analogie coll'acido kinotannico. Lo argui dalla sua insolubilità nell'etere, dal colore del precipitato che fornisce e da altri caratteri. Non potrebbe assomigliarsi all'acido gallico, dacchè non si sdoppia come quello per opera degli acidi; produce pochissimo zucchero e non dà sostanza cristallizzabile. Chè anzi, per influsso degli acidi, la massa principale sembra convertirsi in una materia che per la sua natura sembra accostarsi alla gomma, o che abbia attinenze coll'acido tannico mescolato di Stenhouse.

Furono fatti diversi saggi di tintura con un estratto

Digitized by Google

acquoso della coua, avente 1,04 di peso specifico. Sul cotone non mordanzato il bruno si fissò debolmente, tanto da potersi togliere coll'acqua; sul cotone e la lana, trattati col cromato di potassa e poi immersi nel bagno di coua, si ebbe un bruno di cannella vivace; sulle fibre tessili mordanzate col cloruro di stagno si ebbe un nero verdognolo: i bruni sono solidissimi.

I *patiks* o cartoni giapponesi bruni e neri sono colorati colla coua e l'endaco, adoperandovi l'allume come mordente.

COURBARIL (*chim. agr.*). — È una specie di legname che proviene da un albero della specie *himenæa*, tribù delle papilionacee, famiglia delle leguminose. È un grosso albero resinoso, che cresce nelle regioni tropicali dell'Asia, dell'Africa e dell'America. Ha una corteccia molto grossa, disuguale e tinta in rosso bruno. Il legno ne è di un rosso pallido venato di bruno, duro, solido, che prende benissimo il pulimento ed il conserva per molto tempo. I Portoghesi lo chiamano *gouralo alves*. In America lo mettono in opera pei mobili ed utensili, ne fanno ruote ed affusti di cannoni; ma in Europa, essendo molto raro, si usa solo nell'ebanisteria; quivi si riceve sotto forma di tavole e di tronchi appena sbozzati, qualche volta enormi.

COUSSO e **COUSSINA** (*chim. gen.* e *farm.*). *Vedi* Kousso e Koussina.

COUZERANITE CALCARE (*chim. min.*). — Calcare saccaroide metamorfico con cristalli di couzeranite. La couzeranite appartiene ai granati a formola generale $(\dot{R}^3\dddot{R})^2\ddot{Si}^3$ (Bombicci) dimetrici. Il suo nome viene da Couzeran, ove per la prima volta lo raccolse Charpentier. Secondo Dufrénoy, apparterrebbe al sistema triclino. È grigio-chiara od anche nerastra; nera talora per bitume; nei Pirenei talora è bianco-lattea; splendore vitreo, traslucido sui margini. Peso specifico =2,69. Fusibile al cannello in smalto bianco, inattaccabile dagli acidi.

Analisi di Dufrénoy.

Silice	52,37
Allumina	24,02
Calce	11,85
Magnesia	1,40
Potassa	5,52
Soda	3,96
	99,12

Formola della couzeranite

$$\left(\frac{\cdot}{(Ca,Mg,K,Na)^3}\ddot{Al}\right)^2\ddot{Si}^3.$$

Nel calcare la couzeranite è un prodotto del metamorfismo prodotto dal granito; diffatti a Cazanens trovasi il calcare a couzeranite contenente i resti dell'*ammonite bifrons* caratteristica del lias. La couzeranite vi è accompagnata dal diplro (*Granati*). Si trova nell'Ariége, a St-Béat, a St-Nerin nei Pirenei, a Campiglia in Toscana.

COVELLINA (sin. *Covellite*, *Rame indaco*, *Breithauptite*, *Cantonite*, *Solfuro di rame del Vesuvio*) (*chim. miner.*). — È un solfuro esagonale di rame, generalmente massiccio o sferoidale. Alla superficie vedesi palese una tessitura cristallina. Dur. 1,5...2, peso specifico = 4,59...4,63. Lucentezza metalloide, colore azzurro d'indaco, polvere nera. In tubo chiuso sublimasi del solfo, ed in tubo aperto si svolge acido solforoso. Al cannello, colorasi la fiamma in bluastro, e si forma un globulo fuso riducibile in rame metallico con aggiunta di soda.

I. *Varietà di Badenweiler*, analisi di Walchner. II. *Varietà del Vesuvio*, analisi di Covelli. III. *Varietà di Leogang*, analisi di Hauer.

	I.	II.	III.
Solfo	32,64	32,0	34,30
Rame	64,77	66,0	64,56
Ferro	0,46	—	1,14
Piombo	1,04	—	—
	98,91	98,0	100,00

Si trova con altri minerali di rame a Leogang (Salzburg), a Sangerhausen in Sassonia, Mansfeld in Turingia, nella lava del Vesuvio, ed al Chilì. La *Cantonite* e l'*Alisonite* sono due varietà di questa medesima specie.

CRAG (*chim. min.*). — Gli agricoltori inglesi chiamano crag i detriti di conchiglie con sabbie calcaree, che adoprano ad emendare i terreni argillosi. Apparterrebbero ai terreni terziarii inglesi.

Pliocenico è il crag di Suffolk in vicinanza del bacino di Londra, divisibile in crag rosso, superiore, di sabbie quarzose ocracee, di circa 12 metri di spessore, in inglese *red-crag*, ed in crag corallino, *coral-crag*, con frammenti di coralli nelle marne calcaree bianche della grossezza di circa 6 m., inferiore al primo. Il crag di Norwich (per distinguerlo da quello di Suffolk) è un deposito sabbioso irregolare con ossa di mammiferi, conchiglie, resti di pesci e rettili.

CREATINA, $C^4H^9Az^3O^4$ (*chim. gen.*). — Scoperta nel 1835 da Chevreul nel liquido della carne, ove essa si trova come prodotto della metamorfosi regressiva. Essa fu studiata più particolarmente da Liebig (1847) nella sua ricerca sopra il liquido della carne. La creatina fu trovata nella carne dei mammiferi, degli uccelli, dei rettili e dei pesci. Sopra 100 parti si trovò nel cavallo 0,07, nel cuore di bue 0,14, nella gallina 0,35, nel piccione 0,083, nell'uomo 0,07, nel vitello, cane, volpe e coniglio da 0,45 a 0,19, nel gadus morrhua 0,17. Oltre a

ciò, fu trovata la creatina nel cervo, nella lepre, nel montone, nel porco, nei cetacei, nell'alligatore, in alcuni pesci, nella rana; nel sangue; nel cervello dell'uomo, del piccione e del cane, non in quello del vitello. L'orina acida ne contiene ordinariamente soltanto una piccola quantità accanto a molta creatinina; unicamente creatina fu trovata nell'orina alcalina di un cane nutrito di colla. La creatina non si trovò nella milza, nel fegato ed in generale nelle ghiandole.

Chevreul evaporò l'estratto acquoso della carne nel vuoto, trattò il residuo coll'alcole ed evaporò quest'ultimo fino alla cristallizzazione. Egli ottenne soltanto poca creatina, la maggior parte rimase nelle acque madri, insieme con sostanze amorfe, le quali impedivano la cristallizzazione.

Liebig impastò la carne sminuzzata col suo peso d'acqua, strizzò la massa nello strettoio e ripetè quest'operazione per altre due volte. Scaldò i liquidi riuniti a bagno maria per coagulare le sostanze albuminoidi e le materie coloranti, quindi filtrò prima per pannolino, poi per carta, ed al filtrato aggiunse dell'acqua di barita satura, tanto che si formò un precipitato di fosfati. Il filtrato si evaporò a bagno maria alla ventesima parte del volume e si abbandonò in luogo caldo alla cristallizzazione. Si lavarono i cristalli coll'acqua, quindi coll'alcole, e si ricristallizzarono dall'acqua bollente, scolorandoli nel tempo stesso col carbone animale.

Ove si tratti di estrarre la creatina da una specie di carne, la quale coll'acqua forma una massa gonfia e gelatinosa, che non si può trattare nello strettoio, conviene adoperare il seguente metodo di Städeler, il quale serve anche con vantaggio in quei casi ove si dispone soltanto di poco materiale. Secondo Städeler, si tritura la carne sminuzzata col vetro pesto, si scalda in una cassola col doppio peso di alcole, si estrae collo strettoio, si distilla la maggior parte dell'alcole, si precipita con poco acetato tripiombico, si toglie il piombo eccedente dal filtrato coll'idrogeno solforato, si evapora il filtrato a consistenza di sciroppo, il quale si abbandona alla cristallizzazione.

L'estratto di carne americano di Fray Bentos rinchiude della creatina, in parte in istato cristallizzato, e si presta, secondo Mulder e Mouthaan, alla preparazione di essa. Per ogni operazione si prendano 40 grammi di estratto, sciolti in 800 gr. d'acqua. Si precipita con un poco di acetato tripiombico e si procede poi come nel metodo di Städeler. Le acque madri della prima cristallizzazione depositano lentamente ancora molti cristalli.

Il zincocloruro di creatinina trattato coll'acqua bollente si trasforma in parte in creatina. Il zincocloruro di creatinina sciolto nell'acqua bollente viene trattato coll'idrato piombico fino a reazione alcalina, si feltra dall'ossido di zinco e dal cloruro basico di piombo, si tratta con carbone animale, si evapora a secchezza e si tratta con otto volte il peso d'alcole, il quale scioglie la creatinina e abbandona la creatina (Liebig). Secondo Heintz, si tratta anche la soluzione bollente del zincocloruro con poca ammoniaca e si precipita coll'idrogeno solforato. Il filtrato viene evaporato e trattato coll'alcole.

Per il dosamento della creatina (e della creatinina) Neubauer si serve di 200 gr. di carne tagliuzzata che si scaldano col proprio peso d'acqua per 10 minuti a 60°, si strizza la massa e si ripete l'operazione con altri 80 c. c. d'acqua. Le acque riunite si riscaldano fino alla completa coagulazione delle sostanze albuminoidi, si tratta quindi con acetato tripiombico e idrogeno solforato, e si evapora il filtrato a dolce calore a 5 cent. c. Dopo la cristallizzazione della creatina si lava coll'alcole, al quale si aggiunge una soluzione alcolica di cloruro di zinco per precipitare la creatinina. Anche il metodo di Städeler si presta a determinazioni quantitative.

Sulla sintesi della creatina si parlerà più tardi. Aggiungiamo ancora che la carne di animali ingrassati dà meno di creatina di quella degli animali magri. Una volpe nutrita con carne per più di tre mesi dava soltanto la decima parte della quantità di creatina ottenuta da una volpe presa alla caccia. Muscoli di animali tetanizzati non diedero più di quelli di animali normali.

La creatina cristallizzata, $C^4H^9Az^3O^2 + H^2O$, forma dei cristalli monoclinici incolori e risplendenti, i quali perdono il lustro già nell'aria atmosferica. Perdono l'acqua a 100° (12 per 100) e si trasformano in una massa bianca. Si scioglie in 75 parti d'acqua a 18°, e molto più a caldo. La soluzione acquosa ha sapore amarastro e non reagisce sulla carta di laccamuffa. L'alcole assoluto ne scioglie $^1/_{2400}$ a temperatura ordinaria; l'alcole allungato d'acqua ne scioglie di più. È appena solubile nell'etere. Cristallizza dalla soluzione nell'acqua di barite tiepida senza combinarvisi.

La creatina anidra fonde a temperatura elevata senza colorarsi e sviluppa dell'ammoniaca, gas cianidrico e una sostanza oleosa gialla, e lascia finalmente un residuo di carbone difficilmente combustibile. Non viene attaccata dall'ozono, nè dal biossido piombico in soluzione acquosa bollente; però, se si aggiunge dell'acido solforico, allora si forma dell'acido ossalico e della metilurammina. Nell'ossidazione coll'acido nitrico bollente producesi del nitrato d'ammoniaca e di metilammina. Il permanganato potassico la distrugge dopo qualche tempo già a freddo. Nel riscaldamento con una soluzione molto alcalina del permanganato si sviluppa soltanto il terzo dell'azoto in forma di ammoniaca. La creatina si scioglie negli acidi senza però neutralizzarli. Nel riscaldamento cogli acidi potenti inorganici si forma crea-

tinina con eliminazione di una molecola di acqua. La creatinina si forma già nell'ebollizione prolungata della soluzione acquosa. La trasformazione cogli acidi si fa rapidamente soltanto se essi sono piuttosto concentrati. Coll'acqua di barita bollente si decompone la creatina in sarcosina e urea:

$$C^4H^9Az^3O^2 + H^2O = C^3H^7AzO^2 + CH^4Az^2O.$$

L'urea si decompone nel tempo stesso in ammoniaca ed acido carbonico. Come prodotto secondario nasce un poco di metilidantoina $C^4H^6Az^2O^2$, dovuta alla perdita di una molecola d'ammoniaca. La creatina riscaldata colla calce sodata dà metilammina. L'azione del gas nitroso sulla soluzione acquosa sviluppa soltanto una parte dell'azoto e rimane ancora una sostanza azotata. La soluzione acquosa di creatina non precipita col cloruro baritico, coll'acetato piombico, coi solfati di ferro e di rame, col nitrato d'argento e col percloruro di platino. Il cloruro di zinco precipita soltanto la soluzione bollente, la quale in queste circostanze si trasforma in soluzione di creatinina. Le aldeidi non agiscono sulla creatina.

Sciogliendosi la creatina negli acidi solforico, cloridrico o nitrico a temperatura di 30° tutto al più e facendoli cristallizzare coll'evaporazione lenta, si ottengono dei composti cristallini:

Solfato . . . . $SH^2O^4,2C^4H^9Az^3O^2$
Cloridrato. . . $HCl,C^4H^9Az^3O^2$
Nitrato . . . . $AzHO^3,C^4H^9Az^3O^2$.

Essi formano dei prismi molto solubili nell'acqua e decomponentisi nell'acqua bollente.

Si può ottenere un composto della creatina col cloruro di cadmio, se una soluzione satura di questo cloruro si satura a 50° con creatina. Si separa la soluzione dalla prima cristallizzazione di creatina e si evapora nel vuoto. I cristalli

$$C^4H^9Az^3O^2,CdCl^2 + 2H^2O$$

perdono l'acqua a 100°. In modo simile si forma un composto col cloruro di zinco, $ZnCl^2,2C^4H^9Az^3O^2$, il quale si decompone coll'acqua. La creatina si combina anche col cloruro ramico e col nitrato mercurico.

Sintesi e costituzione della creatina. — Se l'acido bromacetico si tratta coll'ammoniaca, allora si forma l'acido ammideacetico, identico colla glicocolla (Perkin e Duppa):

$$\underbrace{\begin{cases} CH^2Br \\ CO.OH \end{cases}}_{\text{ac. bromacetico}} + AzH^3 = HBr + \underbrace{\begin{cases} CH^2.AzH^2 \\ CO.OH \end{cases}}_{\text{glicocolla.}}$$

Se l'acido bromacetico si decompone colla metilammina, allora si forma l'acido metilammideacetico

$$\begin{cases} CH^2.AzH.CH^3 \\ CO.OH \end{cases}$$

identico colla sarcosina (Volhard), trovata da Liebig nel liquido della carne. Strecker aveva trovato che la glicocolla si unisce direttamente colla cianammide, formando la glicociammina

$$\underbrace{\begin{cases} CH^2.AzH^2 \\ CO.OH \end{cases}}_{\text{glicocolla}} + \underbrace{C\begin{cases} \equiv Az \\ AzH^2 \end{cases}}_{\text{cianammide}} = \underbrace{\begin{cases} CH^2.AzH.C\begin{cases} \equiv AzH \\ AzH^2 \end{cases} \\ CO.OH \end{cases}}_{\text{glicociammina}}$$

e si pronunziava sulla probabilità che si potesse ottenere in modo simile la creatina, combinando la cianammide alla sarcosina. Questa sintesi fu poi verificata da Volhard (1868), ed esso assegnò alla creatina la formola di costituzione:

$$\begin{cases} CH^2.Az-C\begin{cases} \equiv AzH \\ AzH^2 \end{cases} \\ CO.OH \end{cases}$$

e spiega nel tempo stesso lo sdoppiamento in sarcosina ed urea $CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$ coll'aggiunta di una molecola d'acqua. Volhard ottenne la *creatina artificiale* riscaldando una soluzione acquosa o alcolica di sarcosina colla quantità corrispondente di cianammide a 100°; la reazione si compie anche a temperatura ordinaria, ma più lentamente. Se si opera colle soluzioni acquose, allora si forma un poco di una sostanza vischiosa. Se si abbandona a se stessa alla temperatura ordinaria una soluzione acquosa satura di sarcosina, aggiunta a quantità necessaria di cianammide ed alcune goccie di ammoniaca, allora si ottiene, secondo Strecker, una grande quantità di creatina.

CREATINA (SALI DI) (*chim. gen.*). — La creatina è base debole, e non si combina che cogli acidi forti. Si conoscono di essa parecchi sali, di cui daremo la descrizione.

Cloridrato di creatina, $C^4H^9Az^3O^2,HCl$. — Si prepara aggiungendo dell'acido cloridrico titolato, cioè di forza conosciuta, alla creatina, fino a saturazione, e si evapora a blandissimo calore (30° c.), oppure nel vuoto. Cristallizza in bei prismi, che sono solubili nell'acqua e non deliquescenti.

È da avvertire che non si ecceda coll'acido, nè si scaldi di troppo la soluzione, dacchè l'una condizione e l'altra influirebbero a far convertire la creatina in creatinina.

Solfato di creatina, $(C^4H^9Az^3O^2)H^2SO^4$. — Si prepara come il precedente, osservando le avvertenze che abbiamo accennate. Cristallizza in prismi sottili, molto solubili nell'acqua, ma non deliquescenti.

Nitrato di creatina, $C^4H^9Az^3O^2,AzHO^3$. — Si forma allorchè si scioglie $1^{gr},57$ di creatina cristallizzata nell'acido nitrico titolato, contenente $0^{gr},447$ di $AzHO^3$, e si svapora a 30° c., oppure facendo passare una corrente rapida di gas nitroso

nell'acqua contenente creatina in eccesso ed in sospensione. La creatina si scioglie con prontezza sufficiente e si converte in cristallini lucenti di nitrato, i quali, ridisciolti nell'acqua tepida, si ridepongono per raffreddamento in prismi brevi e brillanti.

È meno solubile nell'acqua che non siano il solfato ed il cloridrato. La soluzione ha gusto di sudore, ed è decomposta dall'ammoniaca con precipitazione di creatina.

Cloruri metallici e creatina. Vedi CREATINA (*chim. gen.*).

Alcune reazioni della creatina. — In soluzione acquosa non precipita col cloruro di bario, coll'acetato basico di piombo, col solfato ferrico, col solfato rameico, col nitrato d'argento, col cloruro platinico (Chevreul). Non precipita neppure col cloruro di zinco, a meno che non contenga creatinina (Heintz). Se alla soluzione acquosa, calda ma non bollente, si aggiunge del cloruro di zinco, non ingenera veruna combinazione cristallizzata, ma depone la creatina, a sè, per raffreddamento (Liebig). Quando poi si faccia bollire la mescolanza, in allora si ottiene un precipitato contenente dello zinco (Heintz), e ciò probabilmente perchè la creatina si trasforma in creatinina.

CREATINA e CREATININA (BASE CHE ACCOMPAGNA QUE' DUE CORPI NELL'ESTRATTO DI CARNE) (*chim. gen.*). — Nell'estratto di carne, detto di Liebig, Weidel trovò una base organica, cui diede nome di *carnina*.

Si scioglie nell'acqua l'estratto di carne, si precipita dapprima con barita evitandone un'eccedenza, indi con sottoacetato di piombo; il precipitato piombico contiene quasi tutta la carnina. Si spreme, si ripiglia con acqua bollente, che scioglie cloruro di piombo ed il composto piombico della nuova base; si scompone coll'idrogeno solforato, si feltra, si concentra a stretto volume, ed una parte della carnina si depone. Quella che rimane nelle acque madri si precipita col nitrato d'argento; il precipitato argentico trattato con ammoniaca scioglie solo il cloruro d'argento che gli è misto; si tratta indi con acqua bollente, e si decompone coll'idrogeno solforato. La carnina resta nel liquido che si scolora col carbone animale, e si concentra per aver la base cristallizzata. L'estratto di carne ne contiene circa 1 p. 100.

La carnina è in cristallini incolori e microscopici. È poco solubile nell'acqua fredda, facilmente nella calda, insolubile nell'alcole e nell'etere. Ha sapore amarognolo e reazione neutra. La formola assegnatale corrisponde a $C^7H^8Az^4O^3,H^2O$.

Forma un *cloridrato* $C^7H^8Az^4O^3,ClH$; un *cloroplatinato* $(C^7H^8Az^4O^3,HCl)^2,PtCl^4$, un *sale argentico* $C^7H^7AgAz^4O^3,AgAzO^3$.

L'acetato neutro di piombo non la precipita: il basico v'induce un precipitato fioccoso, che però non si manifesta quando vi sia anche dell'acetato neutro. L'acqua di barita non l'intacca neppure all'ebollizione; l'acqua di bromo l'aggredisce a caldo, con isprigionamento di gas e formazione di aghi incolori di bromidrato di sarchina. L'acido nitrico a caldo vi agisce con forza, producendo nitrato di sarchina.

Brucke fece alcune sperienze sull'azione fisiologica della nuova base. Pare che sia debole e si manifesti particolarmente sul polso, ora accelerandone, ora rallentandone i battiti.

CREATININA, $C^4H^7Az^3O$ (*chim. gen.*). — Base organica scoperta contemporaneamente da Heintz e Pettenkoffer nell'orina. Essi però non riconobbero la sua natura chimica, fino a che Liebig (1847) dimostrò che questa sostanza è identica col composto che si forma dalla creatina sotto l'azione degli acidi bollenti. Il liquido della carne pare contenere soltanto la creatina, e la creatinina trovata nella carne pare derivare da una trasformazione di quella. Così nell'estratto di carne di Fray Bentos una grande quantità di creatina si trova trasformata in creatinina. Principalmente si trova la creatinina nell'orina dei carnivori, ma, secondo Socoloff, anche in quella del cavallo e del vitello. Da un uomo adulto, Neubauer raccolse 1,12 gr. di creatinina in 24 ore. Una quantità copiosa di carne aumenta la creatinina nell'orina. Un cane digiuno, il quale secerne $^1/_2$ gr. in 24 ore, ne darà 1,5 gr. e 4,9 grammi se esso sia nutrito di 500 e di 1500 gr. di carne (Vois). Commaille trovò la creatinina nel siero di latte putrefatto.

Per preparare la creatinina dalla creatina si tratta quest'ultima, riscaldata a 100°, col gas cloridrico fino a rifiuto, e si fa poi passare una corrente d'aria secca, fino a che tutta l'acqua formata nella reazione è eliminata; ovvero si evapora sul bagno maria una soluzione di creatina nell'acido cloridrico concentrato. Il cloridrato di creatinina si scioglie in poca acqua calda e si aggiunge dell'idrato piombico fino a reazione alcalina, poi ancora la quantità tripla di quella adoperata d'idrato piombico allo scopo di formare un sale basico poco solubile; si filtra, si lava bene il cloruro basico di piombo, si fa ancora bollire con una piccola quantità di carbone animale puro, e si evapora il filtrato fino alla cristallizzazione.

Si può anche decomporre la creatina coll'acido solforico allungato del suo peso d'acqua ed eliminare l'acido mediante il carbonato baritico.

Per ottenere la creatinina dall'orina si deve prima eliminare l'acido fosforico. A tale scopo si neutralizza l'orina con acqua di calce e si aggiunge del cloruro di calcio fino alla precipitazione completa del fosfato calcico. Si evapora il filtrato fino alla cristallizzazione dei sali, se ne separa l'acqua madre e vi si aggiunge 3 per 100 del suo peso di cloruro di zinco in soluzione concentrata. Dopo alcuni giorni

Digitized by Google

s'è formato un deposito di cristalli di zincocloruro di creatinina, il quale si scompone coll'ossido di piombo, come è stato detto nell'articolo CREATINA.

La creatinina forma dei cristalli monoclinici incolori, solubili a 16° in 102 parti di alcole assoluto ed in 11.5 parti d'acqua. La soluzione è leggermente caustica, e fa tornare all'azzurro la carta di laccamuffa rossa. La soluzione acquosa conservata per molto tempo contiene un poco di creatina; meglio si fa tale trasformazione se alla soluzione si aggiunge un poco d'ammoniaca. Anche sotto l'azione dell'ozono si forma un poco di creatina insieme con una sostanza di reazione acida. Nella maggior parte delle reazioni la creatinina si comporta come la creatina.

La creatinina forma dei sali ben cristallizzati ed ha grande tendenza alla formazione di doppiosali.

Il *cloridrato*, $C^4H^7Az^3O,HCl$; si depone dalla soluzione alcolica in prismi risplendenti, la cui soluzione acquosa arrossa la laccamuffa. È solubilissimo nell'acqua.

L'*iodidrato* è affatto analogo al cloridrato.

Il *solfato* è $SH^2O^4,2C^4H^7Az^3O$. Si aggiunge dell'acido solforico allungato alla soluzione satura e bollente della base fino a forte reazione acida. Dall'evaporazione rimane una massa bianca, la quale cristallizza dalla soluzione alcolica bollente in tavole quadratiche.

Lo *zincocloruro di creatinina*, $ZnCl^2,2C^4H^7Az^3O$, è la forma nella quale la creatinina si separa ordinariamente da altre sostanze organiche. Si ottiene coll'addizione diretta delle soluzioni concentrate in aghi fini o in prismi monoclinici, che non rinchiudono acqua di cristallizzazione. Poco solubile nell'acqua, quasi insolubile nell'etere e nell'alcole assoluto. Secondo Neubauer, questo composto vuole a temperatura di 15 a 20° 9217 p. di alcole di 90° per 100, e 5743 p. di 87° per 100. Secondo Loebe, esso si scioglie in 54 p. d'acqua fredda e in 27 p. di acqua bollente.

Cloruro di zinco e di creatinina,

$$ZnCl^2,2(C^4H^7Az^3O,HCl).$$

Cristallizza dalla soluzione concentrata del zincocloruro nell'acido cloridrico concentrato. Grandi cristalli, facilmente solubili nell'alcole e nell'acqua. Se si evapora la soluzione acquosa coll'acetato sodico, allora rimane del zincocloruro.

Cadmiocloruro di creatinina,

$$CdCl^2,2C^4H^7Az^3O+2H^2O.$$

Preparato come il zincocloruro, forma dei prismi concentricamente aggruppati, che perdono l'acqua a 100°.

Argentonitrato di creatinina, $C^4H^7Az^3O,AzAgO^3$. — Cristallizza dalla mescolanza delle soluzioni concentrate dei costituenti in aghi bianchi, che deflagrano col riscaldamento.

Mercurionitrato di creatinina,

$$Az^2HgO^6,2C^4H^7Az^3O.$$

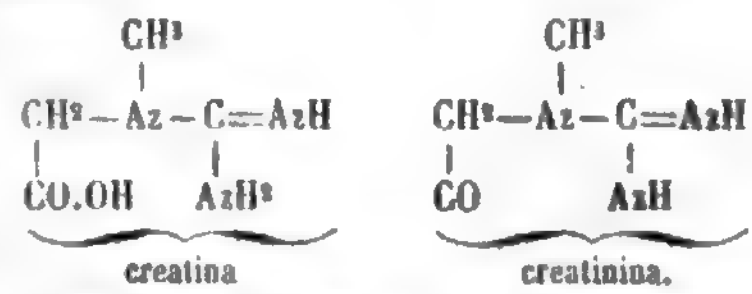
Una soluzione concentrata della base si mescola con una soluzione parimente concentrata di nitrato mercurico fino a che il carbonato di soda non precipita più in bianco, ma in giallo. Si depone un precipitato bianco cristallino, il quale si lava con acqua fredda e che si dissecca sopra l'acido solforico. Soluzioni che rinchiudono dell'acido libero, danno dei cristalli soltanto quando l'acido è neutralizzato col carbonato di soda. Si scioglie appena nell'acqua fredda, più a caldo, e cristallizza poi in aghi col raffreddamento. Se l'ebollizione viene prolungata, allora facilmente una parte del mercurio si riduce.

Una soluzione concentrata di bicloruro di mercurio produce nella soluzione di creatinina un precipitato caseoso, che fra poco si trasforma in aghetti.

Anche coi sali di rame si formano dei doppiosali cristallini, di colore azzurro.

Il *cloroplatinato*, $PtCl^4,2(C^4H^7Az^3O,HCl)$, dà coll'evaporazione lenta degli aghi trasparenti di colore scarlatto, facilmente solubili nell'acqua, meno nell'alcole.

La costituzione della creatinina ci si svela da ciò che è stato esposto per quella della creatina. La correlazione tra questi due corpi è espressa nelle formole:



L'eliminazione di OH dal gruppo acido (CO.OH) spiega il carattere basico più pronunziato della creatinina.

Derivati della creatinina.

Descriveremo al presente i derivati della creatinina dovuti all'azione dell'ioduro d'etile, dell'acido nitroso e della barite.

Iodidrato di etilocreatinina, $C^4H^6(C^2H^5)Az^3O,HI$. — Si riscaldano 4 gr. di creatinina, 8 c. c. di alcole assoluto e 5 gr. d'ioduro d'etile a 100°. Col raffreddamento della soluzione cristallizza l'iodidrato d'etilocreatinina, mentrecchè l'iodidrato di creatinina rimane in soluzione. Aghi lunghi che si sciolgono facilmente nell'acqua e nell'alcole, ma pochissimo nell'etere.

L'iodidrato decomposto in soluzione acquosa colla quantità voluta d'ossido argentico dà un liquido alcalino amaro, il quale evaporato sopra l'acido solforico si rappiglia in massa cristallina, che si purifica sciogliendola nell'alcole assoluto caldo. Pel raffred-

Digitized by Google

damento cristallizzano degli aghi riuniti in mammelloni, che sono l'*idrato di etilocreatinina*,

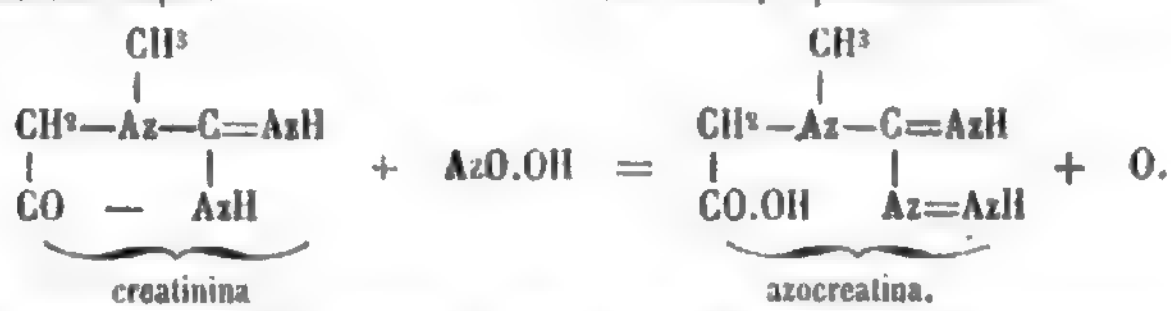
$$C^4H^6(C^2H^5)Az^3O,H^2O + {}^1/_2aq;$$

essi perdono 6 per 100 d'acqua ($^1/_2$ aq) a 100°. Insolubile nell'etere. Ingiallisce al riscaldamento e fonde con isvolgimento di gas, lasciando un residuo oleoso. L'azione dell'ioduro d'etile dà l'iodidrato della base medesima, ma non quello di una base dietilica. La soluzione acquosa decompone i sali di ammoniaca, d'allumina e di ferro, e forma dei sali cogli acidi.

Il cloridrato forma degli aghi bianchi, molto solubili nell'acqua e nell'alcole. Si unisce col percloruro di platino e produce un cloroplatinato:

$$PtCl^4,2(C^6H^{11}Az^3O,HCl).$$

Prismi solubili nell'acqua.



All'ossigeno liberato si devono ascrivere gli altri prodotti d'ossidazione che si formano nella reazione medesima.

L'azocreatina fonde a 210° svolgendo acido carbonico e sostanze ammoniacali (metilammina?). La massa fusa si rapprende pel raffreddamento in una massa solida, che contiene una base organica non abbastanza studiata. Col bromo versato a goccia a goccia nella sospensione acquosa pare formarsi *bromazocreatina*, $C^4H^7BrAz^4O^2$, senza proprietà basiche. L'ioduro di etile reagisce soltanto al di sopra di 120° e ingenera sostanze non sufficientemente esaminate, mentrecchè dell'iodio si mette in libertà.

I sali dell'azocreatina si ottengono coll'addizione diretta e sono cristallini.

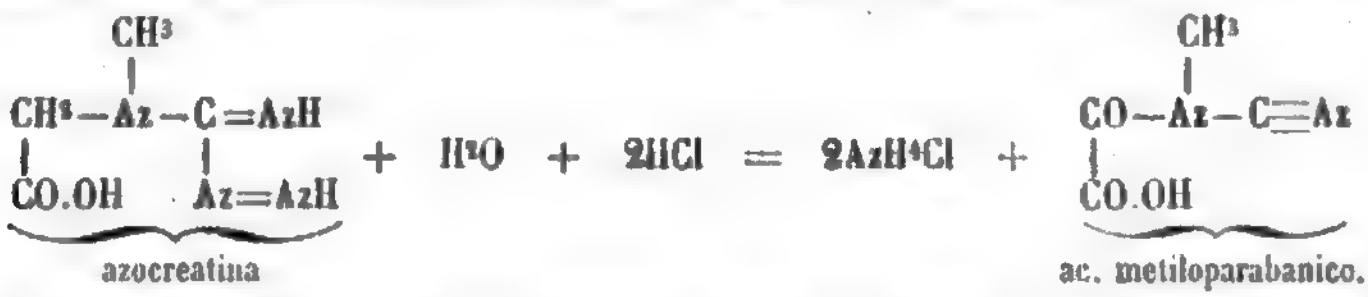
Il *cloridrato*, $C^4H^8Az^4O^2,HCl+H^2O$, forma dei prismi molto solubili nell'acqua bollente, poco solubili nell'alcole e insolubili nell'etere. Perde l'acqua a 110°.

Si unisce col percloruro di platino e dà un *cloroplatinato* solubile, dal quale si riduce facilmente il platino.

Più facilmente ancora si decompone il cloruro d'oro.

Il *nitrato*, $C^4H^8Az^4O^2,AzHO^3$, si presenta sotto forma di tavole rombiche meno solubili del cloridrato.

Se l'azocreatina si fa bollire con un eccesso di acido cloridrico, allora si ottiene del sale ammoniaco, dell'acido ossalico e una sostanza cristallizzata in iscagliette risplendenti, le quali, secondo Strecker, sarebbero da considerarsi come *acido metiloparabanico*, $C^3H(CH^3)Az^2O^3$. Ammettendosi la formola sopra citata per l'azocreatina, e considerandosi l'acido ossalico come prodotto secondario, si può dare la equazione:



Questo composto fonde e sublima senza decomposizione; si scioglie molto nell'acqua calda, anche un

Azocreatina. — Se si fa passare una corrente di gas nitroso attraverso una soluzione di creatinina o del suo nitrato, allora si svolge molto acido carbonico ed azoto, il liquido si scalda e col raffreddamento si depositano cristalli del nitrato di una nuova base azotata. Da questi cristalli si libera la base mediante l'ammoniaca e si purifica sciogliendola di bel nuovo nell'acido e precipitandola più volte. In tal modo si ottiene una polvere cristallina bianca, senza odore nè sapore, solubile nell'acqua calda, e quasi insolubile nell'alcole e nell'etere (1).

La composizione della base si trovò $C^4H^8Az^4O^2$, la quale formola sarebbe quella della creatina, con un atomo di azoto invece di uno d'idrogeno. È per questa ragione che proponiamo il nome di *azocreatina*. La reazione primaria, secondo la quale la base si forma, è probabilmente:

(1) Nelle acque madri ammoniacali, dalle quali questa base è stata precipitata, si trova ancora un'altra base probabilmente isomerica. Essa si separa mediante l'alcole caldo e allungato dal nitrato ammonico. Dalla soluzione alcolica calda si ottengono dei cristalli gialli che fondono a 195° e si decompongono lentamente. La base, il suo cloridrato e il cloroplatinato sono molto solubili nell'acqua. Il cloroplatinato cristallizza in tavole gialle ed è poco solubile in una miscela di alcole e di etere. (U. Schiff).

Digitized by Google

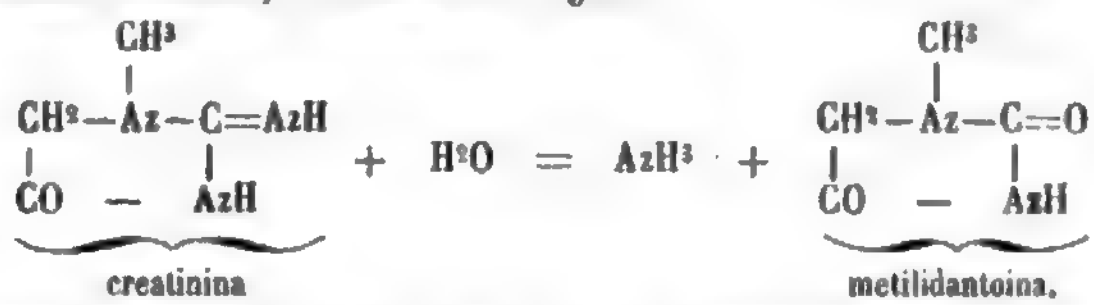
poco nell'etere. La soluzione acquosa ha reazione acida e sapore quasi metallico. Non precipita coi sali di calcio, bario, piombo, rame e zinco; coi nitrati di argento e di mercurio, soltanto in soluzione concentrata.

Metilidantoina. — Nella decomposizione della creatina e della creatinina colla barite si forma accanto alla sarcosina una sostanza cristallina. Dessaignes la ritenne dapprima identica col composto precedente, fino a che Neubauer dimostrava che essa ne è differente. Secondo Neubauer, si riscalda una soluzione acquosa di 2 parti di creatinina con 3 p. d'idrato baritico durante 12 a 18 ore a 100° nel tubo chiuso. Si filtra dal carbonato baritico, si elimina l'ammoniaca mediante evaporazione, si precipita la barite sciolta coll'acido solforico e si concentra il filtrato. I cristalli si purificano dall'acqua calda. Nelle acque madri si trova un acido non cristallino.

La metilidantoina ha la composizione

$$C^4H^6Az^2O^2 = C^3H^3(CH^3)Az^2O^2$$

e la sua formazione si spiega colle formole seguenti:



Cristalli risplendenti che fondono a 145° e si rapprendono col raffreddamento nuovamente in massa cristallina. A temperatura più alta si volatilizza. Si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcole; la soluzione acquosa ha una debole reazione acida.

La soluzione acquosa calda, trattata nel buio con ossido argentico frescamente precipitato, acquista reazione alcalina, e col raffreddamento si depositano scagliette di un composto argentico $C^4H^5AgAz^2O^2$, che si decompone a 100°.

Un composto mercurico (non analizzato) si ottiene nel medesimo modo e cristallizza nell'evaporazione lenta sopra l'acido solforico in piccoli mammelloni molto solubili e di reazione alcalina.

La metilidantoina non si unisce coll'acido cloridrico, colla barite o col cloruro di zinco; non precipita coi cloruri di bario o di calcio, nè coll'acetato piombico o col nitrato argentico.

La metilidantoina può essere considerata come glicolil-metil-urea:

$$CO<^{AzH.CH^3}_{AzH^2} + \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} - 2H^2O$$

e probabilmente essa potrà ottenersi sinteticamente coll'azione del cloruro di cloroacetile ($CH^2Cl.CO.Cl$) sulla metilurea.

CREDNERITE (*chim. miner.*). — Ossido di manganese con ossido di rame, cui venne attribuita dal Rammelsberg la formola $3CuO,2(Mn^2O^3)$. Forma delle aggregazioni cristalline, spettanti al sistema monoclino, con sfaldature basali distinte. Durezza $=4,5$; peso specifico $=4,9...5,1$. Lucentezza metallica, color grigio di ferro, polvere nera o bruna. Al cannello si fonde sugli spigoli; col borace, F.O, dà la colorazione violetta del manganese. Col sal di fosforo, invece, dà un vetro verde a caldo, celeste a freddo, e rosso nella F. R. in causa del rame. Si trova a Friederichsrode, con wolbortite, malachite e con altri minerali manganesiferi.

I. *Varietà di Friederichsrode*, analisi di Credner. II e III. *Varietà stessa*, analisi di Rammelsberg.

	I.	II.	III.
MnO	22,96	52,55	64,24
Mn^2O^3	31,25	—	—
CuO	42,13	40,65	23,73
BaO	0,52	1,48	2,01
CaO	0,63	—	—
H^2O	0,25	—	—
O	—	5,78	8,83
Ganga	0,63	—	—
	98,37	100,46	98,81

CREMA (*chim. tecn.*). — Nome che si dà alla panna, o parte butirracea del latte, che si raccoglie a galla del latte stesso, quando è lasciato a sè dopo la mungitura, e vi forma uno strato più o meno grosso. Dicesi più comunemente *panna* (*vedi* BURRO e LATTE).

CREME MEDICINALI (*farm.*). — Preparati magistrali che si fanno con latte, giallo d'ovo e zucchero, o soli od associati con altre sostanze di una data virtù terapeutica, e sono nutritive, gradevoli al palato, e nel tempo stesso giovano come medicamento.

La crema semplice, aromatizzata e colorata diversamente, cui si suole unire del cioccolatte, delle mandorle tostate e pestate, serve anche come pietanza dolce per le mense. Daremo le ricette di taluna delle più consuete:

Crema semplice.

Latte di vacca fresco	p.	8
Zucchero in polvere	»	6
Tuorli d'ovo	n°	4

Digitized by Google

Si stemperano i tuorli e lo zucchero nel latte scaldato a 60°, operando in bagno maria, indi si scalda il bagno fino a bollitura, continuando finchè la mescolanza sia divenuta opaca e di resistenza molle.

Crema col cioccolatte.

Latte fresco	p.	16
Zucchero	»	2
Cioccolatte in polvere	»	1
Tuorli d'ovo	n°	2

Si procede come per la crema semplice.

Crema con latte di mandorle.

Emulsione di mandorle dolci preparata col latte	p.	8
Zucchero	»	1
Tuorli d'ovo	n°	1

Crema col fiore d'arancio.

Latte fresco	p.	32
Acqua di fiori d'arancio	»	1
Zucchero	»	4
Tuorli d'ovo	n°	4

Crema pettorale.

Se ne hanno varie ricette, e tutte a base di burro di caccao e senza latte. Quella di Jeannet consta di:

Burro di caccao	p.	90
Olio di mandorle dolci	»	53
Sciloppo di papaveri	»	30
Acqua di fiori d'arancio	»	15

Quella di Cottereau si compone con

Burro di caccao	p.	60
Pistacchi	»	15
Mandorle dolci	»	15
» amare	»	8
Sciloppo di viole	»	30
» di capelvenere	»	30
» di papaveri	»	8
» di cannella	»	8

CREME (*liquor.*). — I liquoristi danno il nome di creme quasi esclusivamente ai liquori fini e sopraffini, senza riguardo al sapore, colore e qualità delle materie che danno l'aroma, il gusto ed anche il colore. Si hanno perciò le creme di *assenzio*, *ananas*, *angelica*, di *cannella*, di *cumino*, di *fiori di arancio*, di *mallo di noce*, di *ginepro*, di *gelsomino*, di *lamponi*, di *caffè Moka*, di *garofani*, ecc. ecc. (*vedi* LIQUORI).

CREMOMETRO (*chim. tecn.*). — Strumento che serve a misurare la quantità di crema o di panna contenuta nel latte (*vedi* LATTOSCOPIO).

CREMORE DI TARTARO (*chim. gen. e tecn.*). — È il tartaro delle botti purificato, ossia il bitartarato di potassa. Il *cremor di tartaro solubile* è il tartrato borico-potassico (*vedi* TARTRATO).

CRENICO ED APOCRENICO ACIDO (*chim. gen.*). — Berzelius diede i nomi di *acido crenico* e di *acido apocrenico* a due sostanze ulmiche che estrasse dalle acque minerali di Porla in Isvezia, e che sussisterebbero, per suo avviso, nel terriccio e nelle posature ocracee delle acque ferruginose, nelle quali posature si riscontrano in istato di sottosali.

Per ottenerli si fa bollire la materia ocracea per mezz'ora con acqua contenente potassa, si feltra, si soprassatura il liquido con acido acetico, e si aggiunge dell'acetato di rame finchè si vegga formare del precipitato bruno cupo; in esso è contenuto l'acido apocrenico. Si feltra, si satura il liquido con lieve eccedenza di carbonato di ammoniaca, e si aggiunge nuovo acetato di rame fino a che si forma un precipitato bianco verdognolo. Per agevolare la precipitazione si scalda ad 80°, e la posatura contiene l'acido crenico.

Si stemperano in poc'acqua i due precipitati e vi si fa passare una corrente di acido solfidrico, poi si feltrano i due liquidi e si fanno svaporare nel vuoto. Siccome l'acido crenico è accompagnato da crenati terrosi, perciò si tratta con alcole assoluto il residuo della evaporazione, con che è ridisciolto il solo acido crenico. Si svapora eziandio nel vuoto la soluzione alcolica. Si ripete la stessa operazione per l'acido apocrenico.

L'acido crenico è di un giallo pallido, incristallizzabile, trasparente, duro e sfoglioso; ha sapore dapprima acido, poi astringente.

I *crenati neutri* ed i *crenati acidi* che forma cogli alcali sono incristallizzabili, solubili nell'acqua, insolubili nell'alcole, e somigliano per l'aspetto ad un estratto vegetale. Hanno colore giallo, ed imbruniscono all'aria e si trasformano in acido apocrenico.

L'acido apocrenico è bruno, poco solubile nell'acqua, meglio nell'alcole assoluto; ha sapore molto astringente.

Gli *apocrenati* a base di alcali somigliano ai crenati, tranne che sono neri e posseggono un sapore molto astringente.

I due acidi scacciano l'acido acetico dalle sue combinazioni, quando si fanno svaporare con un acetato. L'acido apocrenico si scioglie immediatamente negli acetati alcalini.

Il crenato ed apocrenato di protossido di ferro sono solubili nell'acqua; i sali corrispondenti di sesquiossido di ferro vi sono insolubili.

Berzelius avrebbe trovato che i due acidi, quando si sottopongono alla distillazione secca, forniscono ammoniaca, dal che desunse che fossero azotati; Mulder avrebbe trovato che se producono ammo-

Digitized by Google

niaca, ciò avviene perchè la contengono in istato di combinazione, e non per azoto faciente parte tra i loro componenti; egli sarebbe giunto a toglierla interamente col mezzo dell'acido acetico, senza nulla mutare delle loro qualità caratteristiche. Dall'analisi instituitane sarebbe stato condotto alle formole empiriche, che il Gerhardt crede non sicure:

per l'*acido crenico* $C^{12}H^{12}O^{8}$.
» *apocrenico* $C^{24}H^{12}O^{12}$.

Lo stesso Mulder avendo calcinato il crenato di rame, seccato a 140°, n'ebbe 74,12 per 100 di biossido di rame, mentre dall'apocrenato ottenne 42,80 per 100 dello stesso ossido.

Finalmente diremo che il Mulder estrasse gli acidi crenico ed apocrenico dal terriccio, e che parecchi chimici li riscontrarono in diverse acque ferruginose, specialmente l'acido crenico, disciolto ed in combinazione col protossido di ferro.

CREOSOLO (sin. *Omogaiacol*), $C^{8}H^{10}O^{2}$ (*chim. gen.*). — Il creosolo rappresenta l'etere metilico dell'omopirocatechina, come il guaiacol (suo omologo) rappresenta l'etere metilico della pirocatechina:

$$\underbrace{C^{6}H^{4}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{pirocatechina}} \qquad \underbrace{C^{6}H^{4}\left\{\begin{matrix}OCH^{3}\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{guaiacolo,}}$$

$$\underbrace{C^{6}H^{3}\left\{\begin{matrix}CH^{3}\\OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{omopirocatechina}} \qquad \underbrace{C^{6}H^{3}\left\{\begin{matrix}CH^{3}\\OCH^{3}\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{creosolo.}}$$

Il creosolo trovasi nei prodotti della distillazione del legno di faggio, ed è la parte principale costituente il creosoto che si trae dallo stesso legno. La resina di guaiaco per distillazione fornisce pure del creosolo.

Per preparare il creosolo si tratta il composto potassico $C^{8}H^{9}KO^{2}$ (creosolato di potassio) con acido solforico; si decanta l'olio separatosi; gli si toglie l'acqua con carta da filtro e riscaldandolo a 150° in una corrente d'idrogeno. Si distilla e si raccoglie ciò che passa da 219 a 220°. Di nuovo si rettifica.

Il creosolo rettificato è un liquido incoloro, rifrangente e d'un odore aggradevole. Bolle a 219° circa. Densità = 1,0894 a 13°. Insolubile in acqua; si scioglie in alcole, etere ed acido acetico. Agitato con ammoniaca dà una massa cristallina. Riduce, a caldo, i sali d'argento, e la sua soluzione alcolica colora il cloruro di ferro in un bel verde.

Col cloro dà un composto triclorico, $C^{8}H^{7}Cl^{3}O^{2}$, che cristallizza dall'acido acetico. Il bromo vi agisce vivamente e dà un corpo cristallino, $C^{16}H^{15}Br^{3}O^{8}$ (?).

L'acido iodidrico concentrato trasforma il creosolo in ioduro di metile e omopirocatechina:

$$\underbrace{C^{6}H^{3}\left\{\begin{matrix}CH^{3}\\O.CH^{3}\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{creosolo}} + HI = CH^{3}I + \underbrace{C^{6}H^{3}\left\{\begin{matrix}CH^{3}\\OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{omopirocatechina}}$$

questa poi per ulteriore reazione si trasforma in *pirocatechina*, $C^{6}H^{4}<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$. Müller, per questa reazione del creosol, tratta il creosoto in soluzione acquosa con iodo e fosforo e scalda a 95°.

Il creosolo colla potassa fusa fornisce la pirocatechina. Questa reazione può aversi trattando il creosoto ottenuto dal legno di faggio. »

Il creosolo fornisce varii derivati metallici analoghi ai derivati del fenolo.

Creosolato di potassio, $C^{8}H^{9}KO^{2}+2H^{2}O$ (Hlasiwetz). — Si ottiene facilmente agitando una soluzione alcolica concentrata di potassa con una soluzione eterea di puro creosoto; si comprime fra carta il sale solido, si lava con etere e si essicca nel vuoto.

È solubile in acqua, dalla quale cristallizza in aghi. Si scioglie in alcole ed etere. Perde l'acqua di cristallizzazione da 80 a 90°.

Il composto acido di formola $C^{8}H^{9}KO^{2}+C^{8}H^{10}O^{2}+$ $+H^{2}O$ si forma trattando il creosoto con potassio a 90°. Per farlo cristallizzare si scioglie in etere evitando il contatto dell'aria. Cristallizza in aghi bianchi solubili nell'alcole. Perde l'acqua di cristallizzazione a 90° circa, in una corrente d'idrogeno. Si scompone facilmente e fornisce il creosolo tanto coll'acido solforico, quanto coll'acido ossalico od anche semplicemente coll'acqua in certe condizioni.

Creosolato di bario, $(C^{8}H^{9}O)^{2}Ba''+3H^{2}O$. — Si forma trattando il creosolo bollente con acqua di barita; si separa in cristalli bianchi e splendenti.

Creosolato di piombo. — Il derivato potassico dà coll'acetato di piombo un precipitato voluminoso, facilmente decomponibile.

Etilcreosolo, $C^{8}H^{9}(C^{2}H^{5})O^{2}$. — Ottiensi per scomposizione del creosolato neutro di potassio con ioduro d'etile a 100°. Si purifica lavandolo con acqua; si essicca e si rettifica. È in forma di un olio incoloro, rifrangente, di odore aromatico piacevole. La sua soluzione eterea si scompone per l'aggiunta di potassa caustica e fornisce cristalli del sale neutro di potassio.

Cloruro di creosile. — Trattando il creosoto del legno di faggio con percloruro di fosforo e scaldando a bagno maria, si ottiene per distillazione, tra 160 e 250°, un liquido oleoso giallastro. Questo, rettificato, fornisce un liquido bollente a 185°, limpido, rifrangente, densità 1,028, di odore penetrante non spiacevole. Poco solubile in acqua, solubile in alcole ed etere. È molto facilmente scomponibile. Sembra

by Google

essere un derivato del creosolo, in cui OH del gruppo $O.CH^3$ è surrogato da Cl.

$$\underbrace{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\OCH^3\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{creosolo}} \qquad \underbrace{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2Cl\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{cloruro di creosile.}}$$

Acido creosolsolforico, $C^8H^9O.SO^3H$. — Formasi quando l'acido solforico agisce su un egual peso di creosoto puro scaldato a 60°. Ottiensi libero scomponendo il sale di piombo. È un liquido sciropposo incristallizzabile.

Creosolsolfato di bario, $(C^8H^9O.SO^3)^2Ba$. — Solubile in acqua e alcole. Evaporata la sua soluzione, dopo qualche giorno si ottengono delle piccole masse mammellonari.

Il *sale di piombo* è in aghi sottili gialli.

Il *creosolsolfato di potassio*, $C^8H^9O.SO^3K$, cristallizza in fini aghi, solubili in acqua, poco in alcole, niente in etere. Si colora in verde coi sali di rame e in azzurro col cloruro ferrico.

Il sale d'argento si altera facilmente alla luce.

CREOSOTO (*chim. gen.*). — Scoperto da Reichenbach (1830) nel catrame del legno di faggio. Runge (1834) rinvenne una sostanza, che chiamò *acido carbolico* (ora fenolo), nel catrame di carbon fossile, e lo credette identico col creosoto di Reichenbach. Gerhardt poi ebbe il vero fenolo puro e lo distinse dal creosoto. Anche Hoffmann lo ritenne identico al fenolo. Molti chimici s'occuparono del creosoto, specialmente per determinarne la composizione. Deville gli diede la formola $C^{13}H^{10}O^2$. Altri chimici trovarono formole differenti, ad esempio Gorup-Besanez diede la formola $C^{13}H^{16}O^2$, e anche esso allora lo ritenne identico al fenolo. Wölckel lo formulò $C^{24}H^{22}O^3$. Si può dire che prima dei lavori di Hlasiwetz, Hlasiwetz e Barth, e di Gorup-Besanez stesso, si ritenne il creosoto essere un'unica sostanza, ma i due chimici precitati e Gorup-Besanez, dopo che studiarono specialmente il creosoto del legno di faggio, trovarono ch'esso in gran parte era composto da una sostanza che chiamarono creosolo, $C^8H^{10}O^2$, con un poco di acido fenico. Frisch considera il creosoto come una combinazione di creosolo con un derivato fenico del creosolo stesso, cioè:

$$C^8H^{10}O^2.C^8H^9(C^6H^5)O^2 + H^2O.$$

Marasse poi trovò che uno dei costituenti normali del creosoto del legno di faggio è il gaiacolo, $C^7H^8O^2$ (1).

(1) Secondo le ricerche di Marasse, il creosoto proveniente dal catrame del legno di faggio conterrebbe due serie di composti:

$$\underbrace{C^6H^5—OH}_{\text{fenolo}}$$

Come si vede dunque la natura chimica del creosoto varia a seconda dell'origine e varierà anche secondo le condizioni e i modi con cui è ottenuto da uno stesso legno.

Proprietà. — È un liquido oleoso, incoloro, ma che stando alla luce solare imbrunisce. Odore penetrante, spiacevole, sapore acre e bruciante. Ha forte potere rifrangente. Densità 1,0870 a 20°, secondo Frisch, 1,037 (Reichenbach) e 1,076 a 15,5 (Wölckel). Non cristallizza a —16°. Comincia a bollire a 195° e si mantiene costante a 204°. È poco solubile nell'acqua, molto nell'alcole, etere, solfuro di carbonio e acido acetico. Scioglie bene le resine, il fosforo, il solfo ed il selenio. A caldo scioglie la materia colorante dell'indaco, la quale si precipita per l'aggiunta di acqua o di alcole. Scioglie molti sali minerali, ad esempio gli acetati di potassio, sodio e ammonio, i cloruri di calcio e stagno, ecc. Brucia con fiamma fuliginosa. Il cateiù è sciolto pochissimo anche per ebollizione. Scioglie bene l'acido borico cristallizzato, e lo depone per raffreddamento allo stato polverulento. Distillato sulla calce produce un olio di odore aggradevole e che ha analogia col capnomore di Reichenbach.

L'azione dei diversi reattivi sul creosoto è quasi eguale a quella sul *creosolo*, suo principal componente.

Il potassio o l'ossido di potassio producono col creosoto del creosolato di potassio (*vedi* CREOSOLO).

La sua soluzione acquosa riduce i sali d'oro, di argento, platino e mercurio. L'acido solforico lo colora in rosso porpora. Trattato coll'acido nitrico produce acido ossalico, acido binitrofenico e acido picrico.

Il creosoto scaldato con una miscela di soda caustica e ossido di manganese dà origine a *rosolato di potassio*, da cui precipitasi l'acido rosolico mediante un acido (*vedi* ROSOLICO ACIDO).

Riguardo all'azione dell'acido solforico concentrato e del percloruro di fosforo, vedi CREOSOLO.

$$\underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CH^3\end{matrix}}_{\text{cresolo}} \qquad \underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}OH\\O.CH^3\end{matrix}}_{\text{gaiacolo,}}$$

$$\underbrace{C^6H^3<\begin{matrix}OH\\CH^3\\CH^3\end{matrix}}_{\text{florolo}} \qquad \underbrace{C^6H^3<\begin{matrix}OH\\CH^3\\O.CH^3\end{matrix}}_{\text{creosolo.}}$$

La presenza del florolo, $C^8H^{10}O$, spiegherebbe la formazione dell'*esacloro* e *pentaclorossilone* di Gorup-Besanez. Dal florolo avrebbe origine il florone (omologo del chinone), e i derivati tri e tetraclorici di questo sarebbero l'*exa* e *pentacloroxilone*. Duclos nel creosoto ottenuto dal catrame del legno di pino e da quello di carbon fossile trovò solamente *fenolo* e *cresolo* o alcole cresilico, C^7H^8O (I. G.).

Digitized by Google

Una delle proprietà più importanti del creosoto si è quella di coagulare l'albumina, anche se questa trovasi in soluzione diluitissima.

L'acido solforico in presenza di biossido di manganese trasforma parte del creosoto in *florone* $C^8H^8O^2$.

Il creosoto trattato con potassa fusa dà origine a pirocatechina e a cresolo. Scaldato a 150° con acido cloridrico fornisce cloruro di metile, pirocatechina e cresolo.

Il creosoto commerciale è molte volte falsificato con alcole. Materia questa facile a riconoscersi per il suo basso punto d'ebollizione e quindi facile separazione. Un saggio col densimetro potrà anch'esso indicare questa falsificazione.

Si riconosce il fenolo o acido fenico nel creosoto nei due modi seguenti:

1° Unendo 10 p. di collodion con 15 p. di creosoto si avrà una massa gelatinosa se contiene fenolo; invece si avrà un liquido chiaro se il creosoto era puro.

2° Hager ha osservato che aggiungendo ammoniaca a percloruro di ferro sino a che il precipitato sia persistente, si ha un liquido il quale si colora in azzurro o violetto coll'acido fenico; col creosoto si colora in verde ed infine in bruno.

Il creosoto è antisettico per eccellenza. La carne immersa nel creosoto mezz'ora e poi lasciata al sole anche intieri giorni non si altera. Anzi della carne che ha già cominciato entrare in putrefazione, messa nel creosoto cessa di putrefarsi. Il fumo deve la sua applicazione ad *affumicare le carni* appunto all'azione antisettica del creosoto che contiene.

Si usa il creosoto anche per conservare i pezzi anatomici.

È da questa sua proprietà di preservare le materie animali dalla putrefazione ch'ebbe origine il suo nome, dal greco κρεας (carne) e σωζειν (conservare).

In medicina fu usato in casi di tisi e contro le ulceri. Fu anche molto raccomandato valevole contro la carie dei denti. Insetti e pesci messi nell'acqua di creosoto muoiono.

È utile anche per conservare i legni, specialmente se debbono servire per le strade ferrate. I signori Mackenzie e Brassay, ingegneri inglesi, assicurano che in questi casi il creosoto greggio è più efficace del solfato di rame.

Derivati clorurati. — Il clorato di potassio e l'acido cloridrico agendo sul creosoto producono due composti clorurati che Gorup-Besanez chiamò *exacloroxilone* e *pentacloroxilone;* diede al primo la formola $C^{13}H^7Cl^6O^3$, ed al secondo $C^{13}H^6Cl^5O^3$.

Studii recenti condussero a rannodare questi composti clorosostituiti ai derivati del florone, omologo del chinone. Gerhard, del resto, rimarcò molto tempo prima queste analogie. Ecco un quadro di confronto coi derivati del chinone:

$C^8H^8O^2$	$C^6H^4O^2$
florone	chinone,
$C^8H^4Cl^4O^2$	$C^6Cl^4O^2$
exacloroxilone o florone tetraclorato	chinone tetraclorato o cloranile
$C^8H^5Cl^3O^2$	$C^6HCl^3O^2$
pentacloroxilone o florone triclorato	chinone triclorico.

La descrizione di questi composti troverà luogo all'art. FLORONE.

Preparazione dal catrame di legno. — Il creosoto è più comunemente estratto dal catrame di legno. La sua preparazione è lunga ed assai complicata.

Si distilla il catrame sino a che resta una massa peciosa. Il liquido distillato si trova diviso in tre strati: l'ultimo contiene il creosoto. Si separa questo strato, si tratta con carbonato sodico e si distilla dopo aver tolto lo strato oleoso sovrastante. Si gettano le prime porzioni che contengono molt'acqua, e si raccoglie solo la parte più densa che poi si ridistilla. Il liquido oleoso ottenuto vien trattato con acido solforico diluito e caldo, e dopo averlo ben lavato vi si fa agire la potassa di 1,12 di densità; in questo modo il creosoto si scioglie nell'alcali e resta separato dalle impurezze. Il liquido alcalino si espone all'aria, allo scopo di ossidare le materie estranee, ed infatti questo liquido si colora sempre in bruno. Dopo saturazione con acido solforico si distilla di nuovo. Il creosoto passa coll'acqua e forma uno strato sottostante a questa; allora si asciuga e si rettifica sul cloruro di calcio. La quantità che se ne ottiene non è molto abbondante, e non è conveniente fare questa estrazione se non nei paesi ove si ha abbondanza di catrame e dove lo smercio è molto forte.

CREOSOTO (*farm.*). — Comunemente si trae dal commercio, e suole contenere una certa quantità di acido fenico. È un liquido oleoso, caustico, incoloro quando fu rettificato accuratamente, di odore sgradevole suo proprio, molto forte e tenacissimo. Si scioglie nell'alcole e nell'etere; pochissimo nell'acqua ($^1/_{100}$), sebbene le trasfonda il proprio odore. Dibattendolo con acqua, le si combina formando due strati, l'uno dei quali contiene 1,25 per 100 di creosoto e 100 di acqua, e l'altro 10 di acqua e 100 di creosoto. Coagula l'albumina, d'onde si vede la ragione per cui agisce come emostatico. L'*acqua del Pinelli*, usata appunto contro le emorragie, non sarebbe stata, stando al Berzelius, che una soluzione di creosoto impuro. Agisce, in dose gagliarda, come

Digitized by Google

veleno corrosivo violento. Bolle a 203° (intendasi sempre quello che fornisce il commercio) ed ha la densità 1,037. Vuole essere conservato in boccie chiuse ed all'oscuro, dacchè tenuto alla luce si colora di giallo, indi va incupendo.

Il creosoto è adoperato per l'interno e per l'esterno. Come rimedio esterno si usa quale astringente e stimolante sulle piaghe, sulle ulceri e contro il cancro; si amministra eziandio per via d'iniezione. Fu trovato efficace come parasiticida nella sicosi ed altre malattie cutanee parasitarie, a modo di lozione fatta con 50 centigr. di creosoto e 100 grammi metà di alcole e metà di acqua.

Per l'interno fu consigliato in pillole ed in emulsione contro la tisi, la debolezza di ventricolo e nel diabete, ed anche come antiemetico ed antispasmodico.

Nella carie dentaria dolorosa si applica in natura, portandolo al punto cariato, coll'avvertenza di non toccare le parti circostanti. Se non si può recare fino alla carie, se ne versa qualche gocciola nell'acqua e si gargarizza la bocca. Stanislao Martin, per applicarlo più facilmente in detto caso, consigliò di gelatinizzarlo col collodio, mescendo 15 p. di creosoto con 10 p. di collodio.

CREOSOTO (*chim. tecn.*). — Si hanno due sorta di creosoti: quello che è il vero, e che si estrae dai prodotti bituminosi della distillazione del legno; l'altro che si riscontra tra i prodotti analoghi della distillazione del litantrace. Il vero creosoto è il primo, l'altro è un idrato di fenile od alcole fenilico; per distinguerli si dà all'uno il nome di *creosoto del legno*, ed al secondo il nome di *creosoto del litantrace*.

Per ottenere il creosoto del legno, si prende il bitume vegetale od acido pirolignico grezzo, ma più comunemente il primo, e si pone a distillare, cominciando a raccogliere ciò che passa solo allorquando assunse reazione fortemente acida, e cessando allorchè il bitume acquistò la consistenza della pece, e cominciarono ad apparire fumi bianchi di paraffina nell'allunga. La materia raccolta si dispone in tre strati non miscibili, aventi densità diverse; il primo e il terzo sono oleosi; l'intermedio è acquoso. Si decantano con sifone il primo ed il secondo, e del terzo o più denso si fa uso per preparare il creosoto. A tale effetto si satura con un carbonato alcalino, o di potassa o di soda, si lascia depositare, si separa per decantazione la sostanza oleosa che soprannuota. Si mette a parte ciò che passa in principio, che è di un peso specifico minore di quello dell'acqua, ed in cui si contiene assai poco di creosoto; si tiene conto invece del prodotto più pesante che distilla in appresso; gli si aggiunge un poco di acido solforico diluito, e si agita affine di neutralizzare quel tanto che vi è di ammoniaca; si decanta e si dibatte più volte con acqua pura, lasciandolo in quiete ogni volta, e decantando sempre l'acqua del lavacro, seguitando finchè l'acqua non dia più reazione acida; in ultimo si ridistilla con acqua ed un poco di acido solforico. Il nuovo prodotto è incoloro, e consta di creosoto accompagnato da una tenue quantità di eupione, dal quale si purifica aggiungendovi una liscivia di potassa caustica della densità di 1,12 per disciogliere il creosoto, mentre l'eupione rimane indisciolto e sale a galleggiare. Si separa per decantazione; si lascia il liquido alcalino in contatto dell'aria per qualche tempo, acciò assorba ossigeno e s'imbrunisca in conseguenza di alcune materie estranee che contiene; si satura l'alcali con acido solforico, ed il creosoto fatto libero si raccoglie a sè. Si decanta dalla soluzione di solfato di potassa formatosi e si distilla.

Altri consigliano di far bollire la soluzione potassica del creosoto, per affrettare la resinificazione delle materie eterogenee. Comunque si proceda, è necessario che si ripetano le soluzioni nell'alcali e le precipitazioni coll'acido solforico fino a che, o stando all'aria il liquido alcalino o scaldandolo, non mostri più d'imbrunire, e si disciolga nella potassa senza lasciare residuo di sorta. A questo punto si distilla il creosoto a temperatura di 200°, e si secca sul cloruro di calcio.

Quando poi si abbia da estrarlo dall'acido pirolegnoso grezzo, si satura questo, scaldato fino a 75°, con solfato di soda sfiorito. L'acido essendo trasformato in una soluzione satura salina, perde la proprietà di tenere disciolto il creosoto, e lo abbandona, per cui si raccoglie in alto, coll'aspetto di uno strato oleoso. Si decanta, si lascia alcuni giorni il creosoto in quiete, con che rende manifesta una certa quantità di acido involta seco; si neutralizza a caldo con carbonato di potassa, indi si distilla con acqua; si purifica in ultimo colle maniere che descrivemmo.

Il creosoto dibattuto con acqua le si combina producendo due combinazioni di peso specifico diverso, una delle quali consta di 1 p. di esso per 10 di acqua, e l'altra di 1 p. per 400 p. È miscibile in qualsivoglia proporzione coll'alcole, l'etere, il solfuro di carbonio e gli olii essenziali. Scioglie molte resine, gli olii fissi, l'endaco e parecchie altre materie coloranti. Coagula l'albumina e riduce l'ossido di mercurio a metallo libero, mentre si resinifica. È combustibile, e quando si accende arde di fiamma fuliginosa.

Possiede la notevole proprietà di preservare le sostanze organiche dalla putrefazione, per cui immergendole per un quarto d'ora in acqua creosotata, diluitissima, indi estraendole, lasciandole sgocciolare e seccandole all'aria si conservano da indi in poi inalterate. Dalla sua esistenza nel fumo deriva senza dubbio la proprietà antisettica di questo.

È ottimo per mitigare il dolore dei denti, facen-

Digitized by Google

done entrare un poco col mezzo di un piccolo stoppaccio di cotone nella carie; ma fa d'uopo che si proceda con riguardo affinchè non si spanda per le gengive, su cui produrrebbe gonfiamento e corrosione. Preso internamente è venefico.

Il creosoto, particolarmente quello del bitume di litantrace, fu applicato non ha guari dall'industria in due modi, cioè per la genesi di materie coloranti, somiglianti a quelle dette di anilina, e come produttore di gas combustibili od illuminanti. Dal creosoto della torba Britenlohner ottenne due liquidi, uno azzurro ed altro rosso, e da questo ingenerò altri colori; ma, come fu avvertito nel vol. IV, a pag. 63 di quest'Opera, non pare opportuno farne lungo discorso, perchè dall'autore medesimo non furono bene descritti.

Quanto ai gas combustibili a cui può dare nascimento, non potremmo ripetere per essi se non quello che venne esposto circa all'uso, al modo di ardere ed ai vantaggi che si ritraggono dai combustibili liquidi, poichè si adoperano appunto come il petrolio ed i varii idrocarburi liquidi del catrame (*vedi* COMBUSTIBILI LIQUIDI, vol. IV, pag. 876).

Circa ad estrarne del gas illuminante, noi qui ci restringeremo a riferire ciò che si pubblicò in proposito dal Ramdohr, direttore della fabbrica di olii minerali e di paraffina a Gorgelhütte, presso Aschersleben.

Nella distillazione del catrame di lignite, notò il Ramdhor, oltre a raccogliere parecchi olii minerali liquidi e paraffina, si consegue pur anco, col mezzo di una liscivia di soda concentrata, una combinazione alcalina e liquida di varie sostanze, appartenenti alla serie carbolica, le quali nel loro complesso ricevettero il nome industriale di creosoto. La soda unita con questo creosoto si separa dagli idrocarburi e precipita sul fondo del recipiente in forma di uno strato nero, pesante, e di liquidità bastevole purchè sia calda. Trattandosi di un alcali caustico, l'adoperarla per l'uso anzidetto arreca una certa spesa, la quale in Germania è calcolata tra le lire 2,50 alle 3,40 per quintale metrico di catrame, così che supponendo un lavoro annuo di purificazione per 225,000 quintali di catrame, si va alla spesa di 56,000 lire alle 60,000 ed oltre, secondo che si oltrepassa di più la cifra suddetta di lire 2,50 per ogni quintale.

Si cercò, aggiunge il Ramdhor, qualche mezzo opportuno per utilizzarla; sia a ricavarne creosoto grezzo da impregnare il legname che serve alle armature delle miniere, affine di renderlo incorruttibile, sia per ottenerne colla calcinazione una specie di coke sodato, cioè un residuo carbonoso misto intimamente con soda carbonata. Ma nel primo caso si trovò uno scarso tornaconto, poichè devesi adoperare l'acido solforico a saturare l'alcali e separarne il creosoto, e questo nello stato in cui si raccoglie in piccolo smercio, come non è facile vendere il solfato di soda, tranne il caso di una officina per la fabbricazione della soda artificiale. Forse gioverebbe solo di procedere all'operazione mentovata qualora si avesse in copia dell'acido solforico impuro, come quello che rimane dalla purificazione degli olii minerali; ma ciò succede raramente, perchè un tale acido si suole vendere ai fabbricanti di concimi artificiali, per la trasformazione dei fosfati degli ossi in soprafosfati solubili.

Il processo della calcinazione riesce alquanto più profittevole. Si ha a quest'uopo una fornace di riverbero, molto somigliante a quella che si usa nelle operazioni metallurgiche, ed il cui pavimento consta di robusto bacino di ghisa, lungo 2 metri e mezzo, largo 1 metro e 30 centim., e della profondità di 24 centim., difeso all'orlo da mattoni refrattarii, acciò non rimanga guasto per l'azione diretta della fiamma. Per combustibile si adopera della lignite terrosa che si fa bruciare sopra una grata di 25 decimetri quadrati, e la cui fiamma si distende per l'intera superficie della materia liquida contenuta nel bacino. I prodotti della combustione passano in una vôlta fatta di muratura al dissotto del bacino suddetto, poscia si avviano per un largo camino, alto 15 metri e largo 65 centim. La grata del focolare è collocata da uno dei lati stretti della fornace, e dall'opposto si ha una porta per cui s'introduce un riavolo con cui si agita la materia che si calcina, mentre da uno dei lati più lunghi una seconda porta dà modo di estrarre la materia calcinata.

Per l'azione del calore dapprima svapora l'acqua della soda creosotata, indi il creosoto piglia fuoco e fornisce un carbone ricco d'idrocarburi, misto con carbonato di soda, che poi si trae fuori per mezzo della seconda porta, in istato di massa incandescente, facendolo cadere in grande recipiente di ferro, in cui si spegne e si raffredda. Con una fornace quale la accennata, in 10 ore si possono seccare e calcinare da 10 a 12 quintali metrici di soda creosotata, ottenendone un residuo che sale al 33 per 100, in cui si hanno 23 p. di carbonato di soda e 10 p. di carbone.

Le spese di lavorazione sono di poco rilievo; il bacino soffre assai poco, ed il prodotto potendo fornire carbone e soda carbonata o caustica, secondo che si tratta, torna di utile più certo che non siano il creosoto grezzo ed il solfato di soda nell'operazione coll'acido solforico.

Ramdhor per riuscire ad un vantaggio maggiore provò se la soda creosotata e secca, quando si distillasse dentro storta da ritrarne del gas illuminante, non fornisse, oltre al carbone ed alla soda carbonata, anche un gas fornito di un buon potere illuminante, e fece a quest'uopo due esperienze, dalle quali gli

sembrò risultare una piena conferma delle sue previsioni.

Da 50 chil. di soda creosotata ottenne 55 metri c. di gas, il cui potere illuminante fu uguale a quello di trentotto candele di cera, del peso ciascuna di 83 grammi e della lunghezza di 26 centim., quando si fece ardere in un becco fesso che consumava 50 decimetri cubi di gas di litantrace per ora. In altro becco fesso, del consumo di 40 decim. cubi di gas per ogni ora, diede una luce uguale a quella di 28 candele; in un terzo becco, del consumo di 30 decimetri cubi per ora, diede una luce uguale a quella di 19 candele. Per conseguenza la distillazione della soda creosotata, ad ottenerne del gas illuminante, è senza fallo il mezzo più acconcio per cavare un buon profitto dalla medesima.

CRESCIONE (*chim. gen.*). — Chatin fece l'analisi delle ceneri del crescione e n'ottenne:

	Dal crescione erbaceo	Dal crescione fiorito
Sali solubili	50,70	59,41
Sali insolubili	49,70	40,49
I sali constavano di:		
Fosfato di ferro e di allumina	1,85	1,60
Acido silicico	7,42	14,16
» cloridrico	13,03	11,00
» solforico.	5,24	5,27
» fosforico.	5,29	3,70
Potassa.	41,11	42,63
Soda	1,82	1,55
Calce	21,16	15,03
Magnesia	3,08	4,76
	100,00	100,00
Sodio	$^1/_{1000}$?	$^1/_{1500}$?

Circa poi alla proporzione in peso delle ceneri saline in una data quantità di crescione erbaceo e di crescione fiorito, fu trovato in media di 50 per 100 in più nel secondo.

Cercato poi il rapporto delle ceneri tra il sugo ed il residuo della torchiatura, si trovò che:

250 gr. di sugo fornirono 1 gr. di ceneri.
100 » di residuo torchiato id. id.

Le ceneri del sugo constano specialmente di sali solubili, e quelle del residuo, di sali insolubili.

Le ceneri del sugo contengono molto iodio, quelle del residuo torchiato non ne fecero palesi che lievissime traccie.

CRESCIONE (ESSENZA DI) (*chim. gen.*). — La parte erbacea del crescione (*lepidium ruderale*) ed i semi inodorosi dello stesso, non che del *lepidium sativum* e del *lepidium campestre*, acciaccati e macerati con acqua, forniscono per distillazione un'acqua lattiginosa, dalla quale si può separare un olio essenziale di color giallo, quando si proceda a replicate rettificazioni entro storta di vetro, e non mai in alambicco di rame. Rettificando di nuovo l'essenza ottenuta, si può avere scolorita; ma stando alla luce ritorna al giallo.

È più pesante dell'acqua, di reazione neutra, di odore non ispiacevole ma agliaceo alquanto; ha l'odore dell'acqua stillata di crescione, e inalandone i vapori in larga copia, produce secco in gola e male di capo. Non può essere distillata senz'acqua, dacchè si decomporrebbe. Trattandola coll'acido nitrico si ossida con formazione di acido solforico; col nitrato mercuroso dà un precipitato nero; bianco col sublimato corrosivo; talvolta bianco, talvolta nero col nitrato d'argento; dapprima bianco, indi giallo arancio col bicloruro di platino in soluzione alcolica. Non è intaccata dalla potassa e dall'ammoniaca. Si discioglie in rosso nell'acido solforico, d'onde può essere separata diluendo con acqua. È solubile lievemente nell'acqua; facilmente nell'alcole e nell'etere (Piess).

Le foglie fresche del *lepidium latifolium* forniscono per distillazione con acqua un olio volatile insieme con un idrolato lattiginoso, di odore forte e di sapore acre, che perde l'acredine stando all'aria, oppure più in breve dopo di essere stato trattato col cloro, dopo di che precipita in bianco coi sali di barita. Precipita gradatamente in nero col nitrato di argento; annera l'argento metallico standogli in contatto, e perde l'odore e il sapore colla polvere di carbone.

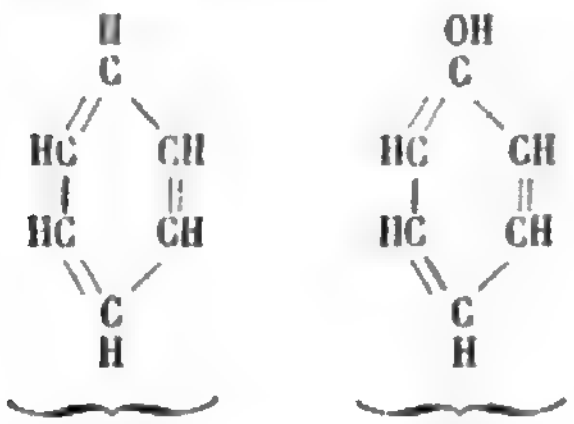
Dall'insieme delle cose esposte si riconosce che l'essenza di crescione è solforata, e probabilmente consta di solfuro d'allile. Non fu esaminata più accuratamente.

CRESOLO (*chim. gen.*). — Si dà il nome di cresolo, alcole cresilico, fenolo cresilico o idrato di cresile ad un composto della formola C^7H^8O, scoperto da Williamson e Fairlie nel 1854 nel catrame del carbon fossile. La stessa sostanza fu trovata nel 1858 da Duclos nel catrame del legno, e da Städeler nell'urina. Successivamente è stato prodotto il cresolo artificialmente per altre vie, e sono stati scoperti diversi isomeri di questo corpo. Volendo procedere con certo metodo nell'esame di questo argomento ancora non completamente chiaro in tutte le sue parti, e volendo ordinare i numerosi fatti che ad esso si riferiscono, dobbiamo prima far precedere alcune cose sulla costituzione del cresolo e de' suoi isomeri.

Digitized by Google

Tutti sanno che l'ossidrile introdotto nel nucleo della benzina C^6H^6 gode di proprietà caratteristiche differenti da quelle che distinguono l'ossidrile alcolico e l'ossidrile acido. Questo diverso comportamento chimico non dipende da una particolare costituzione dell'ossidrile, ma solo dalla natura del gruppo della benzina cui è legato. A tutti i derivati degli idrocarburi della serie della benzina, che contengono l'ossidrile nel nucleo dei sei atomi di carbonio di essa, è stato dato il nome generico di *fenoli*. I fenoli differiscono dagli alcoli propriamente detti perchè all'ossidazione non forniscono nè l'aldeide, nè l'acido corrispondente; la qual cosa dipende da ciò che nella benzina, dietro l'ipotesi di Kekulé, ciascun atomo di carbonio quadrivalente ha una sola affinità libera, essendo tutte le altre saturate da altro carbonio. I fenoli differiscono pure dagli acidi, sebbene, come questi, per l'azione delle basi potenti, possano cambiare l'idrogeno contro il potassio, il sodio o l'ammonio formando dei *fenati* di una stabilità intermedia fra i sali propriamente detti e i derivati metallici degli alcoli.

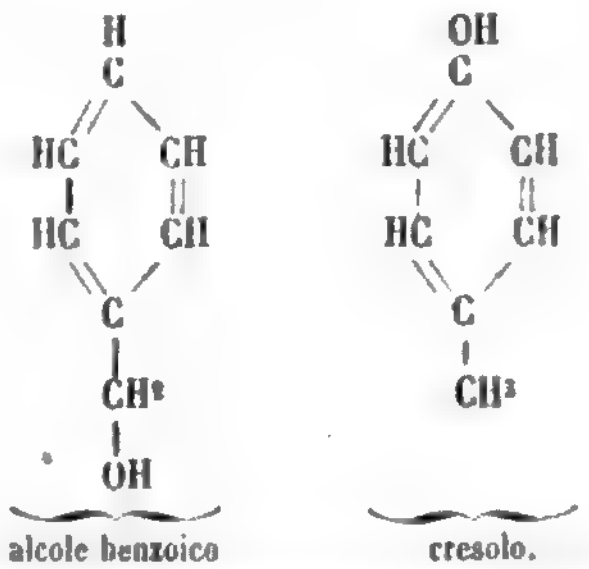
Il primo termine di questa classe di corpi è l'acido fenico o fenolo C^6H^6O; esso non è altro che la benzina nella quale al posto di un atomo d'idrogeno è sostituito l'ossidrile OH:



benzina fenolo.

E siccome i sei atomi d'idrogeno della benzina hanno eguali funzioni chimiche, è evidente che non può esistere che un solo fenolo. Ma se ora passiamo a considerare il primo omologo del fenolo, cioè il composto C^7H^8O, possiamo prima d'ogni altro avere due isomeri; l'uno derivante dalla benzina per la sostituzione ad H del gruppo monovalente CH^2OH, ed è l'alcole benzoico scoperto dal prof. Stanislao Cannizzaro; esso appartiene alla classe dei veri alcoli e si comporta in tutte le sue trasformazioni in modo perfettamente simile agli alcoli della serie grassa; l'altro, che può considerarsi come il fenolo metilato, cioè come il fenolo nel quale restando inalterato l'ossidrile fenico, è sostituito ad uno dei cinque rimanenti atomi d'idrogeno del gruppo della benzina, un metile CH^3.

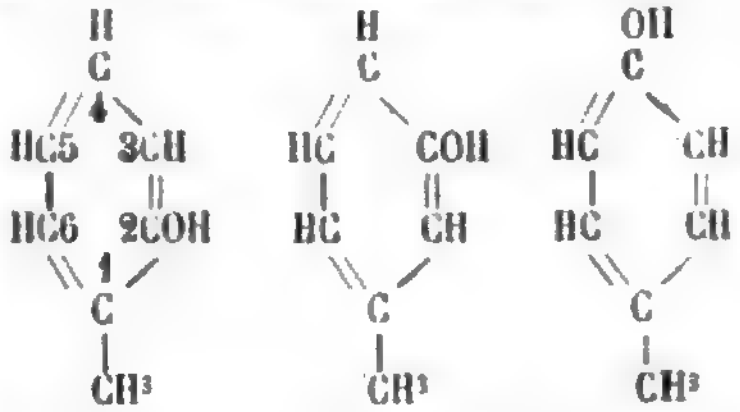
Le seguenti formole rendono manifesta la differenza fra questi due composti:



alcole benzoico cresolo.

Quest'ultimo corpo è il vero omologo del fenolo; esso può considerarsi come derivato dal toluene (metilbenzina) nello stesso modo come dalla benzina deriva il fenole, per la sostituzione di OH ad H. Però qui possono presentarsi diversi casi d'isomeria, i quali nascono dal posto relativo che il metile e l'ossidrile occupano.

I cresoli isomeri, secondo la teoria di Kekulé, sono tre, e vengono rappresentati dalle formole:



Ossia, se distinguiamo i sei atomi d'idrogeno del nucleo della benzina coi numeri 1, 2, 3, 4, 5 e 6, avremo che nei cresoli isomeri i due gruppi OH e CH^3 sostituiscono in uno i due atomi d'idrogeno 1, 2; nell'altro quelli 1, 3, e nel terzo quelli 1, 4. Il posto 1, 5 è simmetrico a quello 1, 3 e non dà luogo ad isomeria; lo stesso dicasi per quello 1, 6 rispetto a quello 1, 4.

Insomma, teoreticamente possono esistere, ed esistono infatto, quattro composti C^7H^8O derivati dal a benzina; uno contiene una sola *catena laterale* ed è un vero alcole (alcole benzoico); gli altri contengono invece due catene laterali (OH e CH^3) e sono i veri omologhi del fenolo.

Dopo avere stabilito brevemente queste cose, e prima di passare allo studio dei tre cresoli isomeri, dobbiamo avvertire che, allo scopo di evitare ogni confusione, li distingueremo colle particelle prepositive *orto*, *para* e *meta*. In questo modo, senza stabilire pel momento quali, in ciascuno dei tre cresoli, siano i posti occupati dai residui sostituenti, ci sarà dato però di poterli paragonare agli altri prodotti bisostituiti della benzina e di poterli collocare in serie ben definite, che ci serviranno in tutte le

Digitized by Google

trasformazioni come termine di paragone. Noi daremo il nome di *ortocresolo* al cresolo corrispondente all'acido ossibenzoico, cioè a quel cresolo che si deriva dalla benzina sostituendo per OH e CH^3 quei due stessi atomi d'idrogeno che nell'acido ossibenzoico sono sostituiti da OH e COOH; diremo *paracresolo* quello corrispondente all'acido paraossibenzoico (derivato dall'anisico), e *metacresolo* quello corrispondente all'acido salicilico; o, ciò che risulta lo stesso, l'ortocresolo corrisponde all'idrochinone, il paracresolo alla resorcina, ed il metacresolo alla pirocatechina. Avremo così:

Serie orto	Serie para	Serie meta
Ortocresolo	*Paracresolo*	*Metacresolo*
Idrochinone	*Resorcina*	*Pirocatechina*
Acido ossibenzoico	*Acido paraossibenzoico*	*Acido salicilico.*

Quali posti occupino poi i residui sostituenti nella serie meta, quali nella serie para, e quali in quella orto, si riduce per noi di un'importanza secondaria; e non essendo qui il luogo di discutere quest'argomento, ci limiteremo ad accennare che, secondo tutte le probabilità, i posti 1, 2 sono quelli corrispondenti alle serie *meta;* quelli 1, 3 alla serie *orto*, e quelli 1, 4 alla serie *para;* però non tutti i chimici sono su di ciò ancora perfettamente d'accordo.

I. Cresoli isomeri.

Ortocresolo. — Questo cresolo o, meglio, il suo etere metilico fu ottenuto per la prima volta da Körner nel 1867 (*Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, 2ª serie, tomo XXIV, nº 8, p. 156) trattando l'anisolmonobromurato

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4Br\\CH^3\end{matrix}\right\}O$$

con ioduro di metile e sodio in presenza dell'etere.

La reazione si esprime così:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^4Br\\CH^3\end{matrix}\right\}O}_{\text{anisolbromurato}} + \underbrace{CH^3I}_{\text{ioduro di metile}} + Na^2 = 2NaI + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^4CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}O}_{\text{etere metilico dell'ortocresolo.}}$$

Questo cresolo allo stato libero è stato ottenuto recentemente da A. Engelhardt e P. Latschinoff (*Zeitschrift für Chemie*, N. F., t. V, pag. 621, 1869) per mezzo del timole. Scaldando il timole con l'anidride fosforica, esso si scompone sviluppando propilene C^3H^6 puro, e resta una massa densa, gialla, che fusa con potassa dà l'ortocresolo, detto dagli autori γ cresolo; gr. 100 di timole furono scaldati in un pallone con gr. 35 di anidride fosforica, sino a che vi fu sviluppo di gas; il gas fu fatto assorbire dal bromo, e si ebbero gr. 105 di bromuro di propilene puro. La massa rimasta nel pallone fu fusa con idrato potassico, il prodotto ottenuto si sciolse nell'acqua, la soluzione si agitò con etere, il quale trasporta il cresolo, che fu poi distillato in una corrente di anidride carbonica; si ebbero gr. 40 di ortocresolo bollente fra 196 e 204°.

L'ortocresolo è un liquido trasparente, che bolle a 195-200° e che non si solidifica nel miscuglio di anidride carbonica e di etere (Barth); ha un odore fenico: è difficilmente solubile nell'acqua e nel carbonato ammonico ed anche poco nell'ammoniaca; la sua soluzione acquosa col percloruro di ferro dà una colorazione azzurrognola.

Barth, che ripreparò questo cresolo col metodo di Engelhardt e Latschinoff, osservò che la quantità che se ne ottiene non è sempre abbondante; inoltre non potè averlo puro, ed all'analisi gli fornì sempre un eccesso di carbonio.

L'ortocresolo è attaccato difficilmente dalla potassa; dopo una lunga azione si ottengono per l'estrazione con etere dei cristalli che, scolorati col nero animale, presentano l'aspetto dell'acido ossibenzoico, si fondono a 200° e non contengono acqua di cristallizzazione (Barth, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIV, p. 361, 1870). Questa reazione mostra che questo cresolo appartiene alla serie *orto;* anche quello ottenuto da Körner appartiene alla stessa serie, perchè il suo etere metilico ossidato con bicromato potassico ed acido solforico fornisce acido metilossibenzoico (Körner, *loco citato*, p. 155).

Infine, sembra che si ottenga pure l'ortocresolo quando si sottopone la toluidina liquida alla stessa serie di trasformazioni che forniscono il paracresolo partendo dalla toluidina ordinaria; cioè trasformazione del nitrato di toluidina in nitrato di diazotoluene per l'azione dell'acido nitroso, poi del nitrato in solfato di diazotoluene e scomposizione di questo con acqua. La toluidina che servì a queste esperienze era stata preparata col processo di Beilstein (*Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 521), mutando il toluene puro in β nitrotoluene o nitrotoluene volatile, e questo nella β toluidina liquida; il cresolo che si ottiene è un liquido giallo che bolle sotto 190°. Noi collochiamo questo cresolo nella serie *orto*, fondandoci sulla identità della toluidina, che servì a prepararlo, con quella di Rosenstihel e di Körner, la quale, dietro le esperienze di quest'ultimo (*Giornale di Scienze naturali ed economiche*, vol. V, p. 243, Palermo 1869), trattata con acido nitrico e poi con acido iodidrico, dà un iodotoluene che, ossidato, fornisce un acido iodobenzoico, che dà per la fusione colla potassa acido ossibenzoico.

Digitized by Google

Le differenze che si osservano fra i caratteri del cresolo ottenuto dalla toluidina liquida con quello del timolo debbono attribuirsi a ciò, che Engelhardt e Latschinoff non si servirono di toluidina liquida completamente pura, ma mischiata con un poco di paratoluidina (*Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 620).

Paracresolo.—Questo cresolo, detto *α cresolo* da Engelhardt e Latschinoff, è quello che fu estratto da Williamson e Fairlie dal creosoto del carbon fossile (*Proceedings of the London Royal Society*, t. VII, p. 143, e *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 319) e da Duclos dal creosoto del legno.

Per prepararlo si tratta la parte del creosoto bollente tra 150 e 200° con una soluzione diluita di soda; poi si precipita con acido solforico la soluzione alcalina, per ridisciogliere nuovamente l'olio che si separa nella soluzione di soda; questo processo si replica tante volte sino a che l'olio si scioglie completamente e senza intorbidamento nella soluzione di soda; allora si raccoglie, si lava, si secca sul cloruro di calcio, e si separa dal fenolo, col quale è mischiato, per mezzo di ripetute distillazioni frazionate. Il cresolo così ottenuto è un liquido molto simile al fenolo; rifrange fortemente la luce, e bolle a 203° scomponendosi parzialmente nella sua distillazione all'aria. Esso è poco solubile nell'acqua; si mischia però all'alcole e all'etere in tutte le proporzioni. Secondo Fairlie, è quasi insolubile nell'ammoniaca, mentre secondo Duclos vi si scioglie tanto bene che il fenolo. L'acido nitrico vi agisce vivamente a caldo e a freddo, producendo una sostanza bruna incristallizzabile; ma si possono ottenere derivati nitrici operando con precauzione. Il potassio e il sodio si sciolgono nel cresolo formando cresilato potassico C^7H^7KO o cresilato sodico C^7H^7NaO, composti cristallini deliquescenti. Il cresolo si scioglie nell'acido solforico producendo una colorazione rossa e formando acido solfocresilico; a 60° la trasformazione è completa dopo 24 ore. Il cresolo ossidato con l'acido solforico e il bicromato potassico dà una sostanza cristallizzabile in belli aghi gialli, fusibile a 60-62°, conosciuta col nome di *florone*; la sua formola è $C^8H^8O^2$ e deve considerarsi come il *chinone* corrispondente al cresolo.

Nella estrazione del cresolo dal creosoto, allo scopo di separarlo dal fenolo, invece di ricorrere a numerose distillazioni frazionate, Müller (*Zeitschrift für Chemie*, 1865, p. 271) consiglia di precipitare frazionatamente la soluzione alcalina, oppure, che è lo stesso, di saturare parzialmente; il cresolo avendo meno affinità per gli alcali del fenolo, si separa il primo nella precipitazione frazionata, o resta l'ultimo nella saturazione.

A. v. Rad, che in questi ultimi tempi riprese lo studio del cresol estratto dal creosoto del carbon fossile (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, B. CLI, S. 177, 1869), ha trovato il suo punto di ebollizione a 198° e la sua densità a 13° uguale a 1,033.

Il paracresolo estratto dal creosoto non è mai puro; si ottiene in uno stato di purezza maggiore con un metodo dovuto a Griess, cioè scomponendo con l'acqua un sale di diazotoluene. Del nitrato di toluidina sciolto nell'acqua è sottoposto all'azione di una corrente di acido nitroso tenendolo raffreddato colla neve; si aggiunge quindi alcole ed etere, che determinano la precipitazione di aghi bianchi di *nitrato di diazotoluene* $C^7H^7Az^2AzO^3$; questo sale si trasforma in solfato per l'azione dell'acido solforico; il solfato di diazotoluene bollito con acqua si scompone sviluppando azoto e formando cresolo: in questa reazione si potrebbe direttamente impiegare il nitrato, ma il solfato è preferibile, perchè nel primo caso l'acido nitrico messo in libertà potrebbe generare dei prodotti di sostituzione. Tutte queste trasformazioni possono esprimersi con le seguenti reazioni:

$$\underbrace{C^7H^7AzH^2.AzHO^3}_{\text{nitrato di toluidina}} + \underbrace{AzO^2H}_{\text{ac. nitroso}} = \underbrace{2H^2O}_{\text{acqua}} + \underbrace{C^7H^6Az^2.AzHO^3}_{\text{nitrato di diazotoluene.}}$$

$$\underbrace{C^7H^6Az^2.AzHO^3}_{\text{nitrato di diazotoluene}} + \underbrace{H^2SO^4}_{\text{ac. solforico}} = \underbrace{AzHO^3}_{\text{ac. nitrico}} + \underbrace{C^7H^6Az^2H^2SO^4}_{\text{solfato di diazotoluene.}}$$

$$\underbrace{C^7H^6Az^2H^2SO^4}_{\text{solfato di diazotoluene}} + \underbrace{H^2O}_{\text{acqua}} = \underbrace{H^2SO^4}_{\text{ac. solforico}} + \underbrace{Az^2}_{\text{azoto}} + \underbrace{C^7H^8O}_{\text{cresolo.}}$$

La preparazione del cresolo per mezzo della toluidina è stata modificata nel modo seguente dal dottor Caro (*Berichte der deutschen ch. Gesells. zu Berlin*, II, p. 623): Per l'azione di una soluzione di anidride azotosa nell'acqua di calce sul cloridrato di toluidina si ottiene il cloridrato di diazotoluene; questo si trasforma nel corrispondente cromato aggiungendovi una soluzione concentrata di bicromato potassico; il cromato di diazotoluene, il quale si presenta sotto forma di una massa voluminosa, dopo essere stato lavato, è posto in un gran pallone con acido solforico diluito ($H^2SO^4+4H^2O$), e vi si aggiunge una soluzione d'iposolfito sodico sino a che tutto l'acido cromico è ridotto e non è più sensibile

Digitized by Google

il precipitato; la soluzione ottenuta si fa bollire per una mezz'ora e poi si estrae con etere, il quale trasporta il cresolo impuro, che viene purificato per distillazione.

Il cresolo ottenuto dalla toluidina è solido e cristallizzato: la sua identità col cresolo estratto dal creosoto del carbon fossile e dal creosoto del legno si deduce dal fatto che i cresolati metilici preparati col cresolo di queste diverse provenienze danno alla ossidazione sempre acido anisico (metilparaossibenzoico); questa trasformazione pel cresolo ottenuto dalla toluidina fu eseguita da Körner (*Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, t. XXIV, p. 154); per il cresolo dal creosoto di carbon fossile da Körner e Simoncini (*Giornale di Scienze naturali ed economiche*, vol. V, p. 256) e da Gräbe e Borgmann, e per quello del creosoto del legno da Marasse (*Annalen der Chem. und Pharm.*, B. CLII, p. 73, 1869).

Infine lo stesso paracresolo può anche ottenersi per mezzo del toluene con un metodo scoperto quasi contemporaneamente da Dusart, Kekulé e Wurtz, e che consiste nel trasformare gl'idrocarburi della serie aromatica, per l'azione dell'acido solforico, in solfoacidi, e fondere poi i sali potassici di questi con un eccesso d'idrato potassico. Però, siccome per l'azione dell'acido solforico sul toluene si producono due solfoacidi isomeri, bisogna porre cura di separarli completamente l'uno dall'altro per avere il cresolo puro e cristallizzabile.

Si prendono 500 grammi di toluene puro e si mischiano con un egual volume di acido solforico di Nordhausen; dopo due giorni di riscaldamento a bagno maria si scioglie nell'acqua la massa che si ottiene; si neutralizza con calce; dalla soluzione filtrata si elimina l'acido solforico con l'idrato baritico, e l'eccesso di calce e di barite con anidride carbonica; si filtra nuovamente, si scompone la soluzione con carbonato potassico, e si svapora la soluzione dei sali potassici; allora cristallizzano due diversi sali: l'uno α *toluensolfato potassico*, che è quello che fornisce il paracresolo, non è molto solubile nell'acqua e cristallizza in grossi prismi; l'altro β *toluensolfato potassico*, è più facilmente solubile e cristallizza in piccoli aghi; per separarli si getta tutto sopra un vaglio, il sale β passa attraverso i fori insieme colle acque madri, ed il sale α è trattenuto: per averlo completamente puro si ricristallizza dall'acqua (Engelhardt e Latschinoff).

Per trasformare l'α *toluensolfato potassico* in cresolo si fonde con 3 parti d'idrato di potassio in una capsula di ferro; la massa fusa si scioglie nell'acqua; si aggiunge acido cloridrico, si agita con etere, la soluzione eterea si secca sul cloruro di calcio; si svapora l'etere e poi si distilla il cresolo in una corrente di anidride carbonica; gr. 50 di sale potassico diedero ad Engelhardt e Latschinoff da 15 a 16 grammi di cresolo. Wurtz partendo da 300 grammi di toluene e impiegando per la fusione un miscuglio di potassa e soda, ottenne 200 grammi di cresolo, che passava alla distillazione per la più gran parte fra 198 e 204°. Nella fusione dell'α toluensolfato potassico con l'idrato potassico si ottiene dell'acido ossibenzoico se il sale è puro, mentre se non è completamente puro si ottiene contemporaneamente acido salicilico, che evidentemente deriva dal sale β (Wurtz, Barth, Körner e Simoncini).

Il *paracresolo* puro, preparato dalla *toluidina*, o dall'acido α *toluensolforico*, è una sostanza solida perfettamente bianca che si fonde a 35°,5 (Körner), a 34°,5 (Wurtz), a 36° (Barth), e bolle a 200° (Körner), a 201,5-202° sotto la pressione di 758 mm. (Wurtz), a 197° (Barth), a 198-200° (Engelhardt e Latschinoff). Esso ha un odore fenico spiacevole, simile a quello dell'urina in putrefazione; è poco solubile nell'acqua e nel carbonato ammonico; si scioglie bene nell'ammoniaca; la sua soluzione acquosa si colora in azzurro col percloruro di ferro; con acido nitrico si colora dapprima in giallo, ma se se ne aggiunge un eccesso si ha un precipitato fioccoso cristallino; scaldandolo con un eccesso di idrato potassico, si forma dapprima il cresolato potassico, che viene a galleggiare sul resto della potassa fusa, ma se si scalda molto, si sviluppa idrogeno e si forma paraossibenzoato potassico, dal quale può ritirarsi acido paraossibenzoico puro fondente a 200° (Barth).

Questa stessa modificazione del cresolo è forse quella che fu estratta da Städeler dall'urina.

Dobbiamo finalmente accennare che recentemente H. L. Buff riuscì ad estrarre dal catrame il paracresolo puro e cristallizzato. Per mezzo di soluzione frazionata nella soda, precipitazioni frazionate con acido cloridrico e replicate distillazioni frazionate ottenne un prodotto volatile costantemente a 204-205°, il quale trattato col cloruro di benzoile fornì due composti diversi; dei quali uno solido, fusibile a 70-70°,5 (identico al benzoato di paracresolo di Engelhardt e Latschinoff), che dà per l'azione della potassa paracresolo puro, fondente a 34°: l'altro composto è un liquido bollente verso 360°, dal quale può separarsi un cresolo che fuso con potassa dà acido salicilico, e deve quindi considerarsi come metacresolo impuro (*Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, IV, p. 378 e *Gazzetta chimica italiana*, t. I, p. 356, 1871).

Metacresolo. — Barht, Wurtz e Körner e Simoncini osservarono che nella fusione del toluensolfato potassico grezzo con la potassa si ottiene acido paraossibenzoico e salicilico; e siccome, dietro le ricerche di Engelhardt e Latschinoff, questo prodotto è un miscuglio di due sali diversi, dei quali quello α dà solamente acido paraossibenzoico, come ha mo-

by Google

strato la signorina Anna Volkow, bisogna dedurne che la produzione dell'acido salicilico deve attribuirsi al sale β, il quale perciò, allo stato puro, fuso con la potassa, dovrebbe fornire il cresolo corrispondente all'acido salicilico, cioè il cresolo della serie *meta*. L'esperienza ha confermato questa supposizione, sebbene sin ora, non avendo potuto ottenere il β toluensolfato potassico esente dal sale α, è stato impossibile avere del metacresolo perfettamente puro.

Se si prende del β toluensolfato potassico, ottenuto dallo svaporamento delle acque madri da cui si separò il sale α, e dopo averlo cristallizzato più volte dall'acqua e poi dall'alcole, si fonde con potassa, si ottiene un cresolo liquido, che bolle in una corrente di anidride carbonica tra 185 e 189°; esso è un miscuglio di metacresolo con paracresolo; per purificarlo si fa agire su di esso del cloruro di benzoile; si ha così una sostanza oleosa che contiene i derivati benzoilici dei due cresoli; questa sostanza oleosa dopo un certo tempo lascia deporre dei cristalli, che sono il derivato benzoilico del paracresolo; la parte rimasta liquida, separata dai cristalli, fornisce il metacresolo per l'azione della potassa, però sempre mischiato con un poco di paracresolo dal quale non può liberarsi (Engelhardt e Latschinoff, *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 620).

Barth preparò anche lo stesso cresolo collo stesso metodo, usando tutte le cure possibili; il metatoluensolfato potassico era stato cristallizzato 30 volte dall'alcole; però fuso con la potassa gli diede, oltre al cresolo ed all'acido salicilico, sempre un poco di acido ossibenzoico. Il cresolo ch'egli ottenne bolliva a 18[illegible]-190°; mantenuto per molto tempo a — 38°, lasciò deporre dei cristalli che a poco a poco occuparono tutta la massa; fuso e fatto cristallizzare diverse volte, si solidificava già a — 20° e non si liquefaceva completamente sino a + 1°.

Infine, lo stesso metacresolo credono di aver ottenuto Engelhardt e Latschinoff, partendo dalla toluidina liquida; ma noi abbiamo visto che quello ottenuto per questa via deve piuttosto considerarsi come ortocresolo impuro.

II. Eteri del cresolo.

Derivati dell'ortocresolo.

Sono stati poco studiati, e non si conoscono altro che il cresolato metilico, etilico e benzoico.

L'*ortocresolato metilico* fu ottenuto da Körner nel 1867 trattando l'anisolmonobromurato con l'ioduro di metile; quando si mette il monobromoanisole in contatto con l'ioduro di metile, un eccesso di sodio e dell'etere anidro, e si raffredda il miscuglio, si produce una reazione lenta, in seguito alla quale si forma dell'ioduro e del bromuro di sodio, un poco di anisolo e l'etere metilcresilico; quest'ultimo è un liquido che bolle verso 175°, ed ossidato con la potassa e l'acido solforico diluito fornisce acido metilossibenzoico.

L'*ortocresolato etilico* è stato prodotto da Engelhardt e Latschinoff scaldando il cresolo derivato dal timole con idrato potassico, alcole e ioduro d'etile; è un olio aromatico che bolle a 188-191°.

L'*ortocresolato benzoilico*, $C^7H^7OC^7H^5O$, si prepara scaldando l'ortocresolo (dal timole) con cloruro di benzoile; si sviluppa HCl; distillando si ottiene un olio che si rapprende in una massa cristallina fusibile a 38° e che distilla fra 290 e 300° (Engelhardt e Latschinoff).

Derivati del paracresolo.

Paracresolato metilico. — Fu preparato da Körner sciogliendo il cresol (dalla toluidina) a caldo in un leggiero eccesso di potassa polverizzata. S'introduce il cresolato potassico con un eccesso d'ioduro di metile, addizionato di una piccola quantità di alcole metilico, in un pallone sormontato da un refrigerante a riflusso; siccome si stabilisce una reazione energica, bisogna in principio raffreddare con acqua fredda, e verso l'ultimo si scalda moderatamente; il prodotto si lava replicate volte con acqua e soluzione di potassa e si distilla; è un liquido mobilissimo, incoloro, meno denso dell'acqua, di un odore aromatico simile a quello dell'anisolo; entra in ebollizione a 174° e distilla senza scomporsi. Ossidato con acido solforico e bicromato potassico dà acido anisico.

Paracresolato etilico, $C^6H^4CH^3.OC^2H^5$ (E. Fuchs, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, II, p. 623, 1869). — Si ottiene scaldando il cresolato potassico con ioduro di etile prima a bagno maria e poi a bagno ad olio a 130°, in un pallone congiunto ad un refrigerante ascendente: è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, bolle a 188° ed ha a 0° un peso specifico = 0,8744. Secondo Engelhardt e Latschinoff, il cresolato metilico bolle a 186-188°.

Ossidato con bicromato potassico ed acido acetico dà acido etilparaossibenzoico, perfettamente identico a quello scoperto da Ladenburg ed esaminato da questi insieme a Fitz.

Paracresolato etilenico, $(C^6H^4CH^3)^2O^2C^2H^4$. — Si ottiene dal cresolato, $C^6H^4CH^3OK$, ed il bromuro di etilene nelle proporzioni richieste dalla seguente equazione:

$$2(C^6H^4CH^3.OH) + 2KOH + C^2H^4Br = (BrK)^2 + (OH^2)^2 + (C^6H^4CH^3)^2O^2C^2H^4.$$

È una sostanza solida, poco solubile nell'etere e nell'alcole freddo, completamente insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcole bollente, dal quale cristallizza per il raffreddamento in tavolette

Google

rombiche; si fonde a 134°,5 e bolle a 297° (Fuchs).

Acetilparacresolo o paracresolato acetilico, $C^6H^4CH^3.OC^2H^3O$. — Si ottiene per l'azione del cloruro di acetile sul cresolato potassico; è un liquido giallo, insolubile nell'acqua, che bolle a 208-211° (Fuchs).

Benzoilparacresolo, $C^6H^4CH^3.OC^7H^5O$. — Si ottiene questo composto per l'azione del cloruro di benzoile sul paracresolo. È insolubile nell'acqua; si scioglie in un miscuglio di alcole ed etere e cristallizza per lento svaporamento in belle e grosse tavole esagonali; si fonde a 70°: scaldato con potassa, si scompone in acido benzoico e paracresolo (Engelhardt e Latschinoff).

Derivati del metacresolo.

Non si conosce che il derivato benzoilico, ottenuto da Engelhardt e Latschinoff per l'azione del cloruro di benzoile sul metacresolo; è un olio giallo denso, insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'etere.

III. Derivati del cresolo per sostituzione dei corpi alogeni all'idrogeno.

In quanto all'azione esercitata dai corpi alogeni sul cresolo, si hanno de' risultati molto vaghi e indeterminati. A. V. Rad (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tom. CLI, pag. 178) ha osservato che per l'azione del cloro sul cresolo del creosoto del carbon fossile si sviluppa abbondantemente acido cloridrico, mentre il cresolo si colora in rosso; anche prolungando l'azione per alcuni giorni e riscaldando non si separano corpi cristallizzati; il prodotto che si ottiene è un liquido denso giallo, che non cristallizza in un miscuglio frigorifero, e si scompone alla distillazione. Il bromo si comporta in un modo simile. Scaldando poi leggermente il cresolo con acido cloridrico e clorato potassico, si ottiene un liquido giallo denso, dal quale si depositano lamine cristalline, che precipitate per ripetute cristallizzazioni nell'alcole, diedero al Rad pel cloro dei numeri che si accordano con quelli richiesti dalla teoria pel triclorocresolo $C^7H^4Cl^3OH$.

Altri prodotti clorurati dei diversi cresoli sono stati ottenuti per vie indirette.

Lallemand (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIX, p. 159) scaldando in una storta del *timolpentaclorurato*, ottenuto per l'azione di un eccesso di cloro sul timole, vide svilupparsi un gas (propilene), mentre si condensava nel collo della storta una sostanza solida, che si mostrò all'analisi come *triclorocresolo*. Il triclorocresolo è una sostanza fusibile a 96°, che bolle senza alterazione a 270°, insolubile nell'alcole e nell'etere, che l'abbandonano per evaporazione in bei cristalli trasparenti; si scioglie in una soluzione acquosa di potassa, ed è precipitata dagli acidi da questa soluzione; con la potassa produce un sale cristallizzabile che precipita con la maggior parte delle soluzioni saline. Il *triclorocresolato ammonico* è solubile nell'acqua bollente, e cristallizza pel raffreddamento sotto forma di aghi aggruppati in mammelloni arborescenti. Lallemand ha pure osservato che se invece di sottoporre alla distillazione il timolepentaclorato grezzo, s'impiega questo corpo allo stato di perfetta purezza, non si ottiene più il cresolo triclorurato, ma si ha, al contrario, *cresolo tetraclorurato* $C^7H^3Cl^4OH$, che è una sostanza solida che cristallizza dall'alcole in aghi setacei fusibili a 150°.

Il cresolo tetra- e triclorurato ottenuti da Lallemand debbono considerarsi come prodotti di sostituzione dell'ortocresolo.

Il *metacresolbiclorurato* si ottenne da L. Henry (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, II, p. 135, 1869) per l'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide salicilica. Facendo sgocciolare l'aldeide salicilica sul percloruro di fosforo (1 molecola per 1 molecola), ha luogo un considerevole riscaldamento ed un forte sviluppo di gas acido cloridrico; il percloruro di fosforo sparisce quasi completamente e resta un liquido leggermente colorato; aggiungendo acqua a questo liquido si separa un olio pesante, che si raccoglie al fondo del vaso e si rapprende poi in massa cristallina verdastra, la quale debitamente purificata costituisce il biclorocresolo $C^6H^5Cl^2OH$: la reazione per la quale prese origine è la seguente:

$$\underbrace{C^6H^4<^{OH}_{CHO}}_{\text{aldeide salicilica}} + \underbrace{PhCl^3}_{\text{percloruro di fosforo}} = \underbrace{PhCl^3O}_{\text{ossicloruro di fosforo}} + \underbrace{C^6H^4<^{OH}_{CHCl^2}}_{\text{biclorocresolo.}}$$

Questo cresolbiclorurato cristallizza dall'etere in grossi prismi completamente bianchi, duri e fragili, appena solubili nell'alcole freddo, facilmente solubili nell'etere e nel solfuro di carbonio; si fonde a 82°; la sua soluzione alcolica si colora in rosso oscuro col percloruro di ferro. Se il cresolo biclorurato si scalda con un eccesso di percloruro di fosforo, allora è sostituito l'ossidrile dal cloro e si forma il toluene triclorurato:

$$C^6H^4<^{Cl}_{CHCl^2}.$$

Sono conosciuti inoltre alcuni eteri corrispondenti al monoclorocresolo. Uno di questi, l'*etere metilico del paramonoclorocresolo*

Digitized by Google

$$C^6H^4 < \begin{matrix} OCH^3 \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

non è altro che il cloruro di anisile ottenuto da Cannizzaro e Bertagnini per l'azione dell'acido cloridrico sull'alcole anisico.

E. Wroblewsky, sottomettendo il nitrato di α clorotoluidina all'azione di una corrente di acido nitroso, ottenne il nitrato di diazoclorotoluene, il quale trasformato in solfato e bollito con acqua gli fornì l'*etere metilico del monoclorocresolo*:

$$C^6H^3Cl < \begin{matrix} CH^3 \\ O.C^2H^3. \end{matrix}$$

Anche questo, come il cloruro di anisile, è un derivato del paracresolo, ma colla differenza che il cloro è contenuto nel nucleo della benzina, mentre che nel cloruro di anisile si trova nel metile: è un liquido che bolle a 210-220° ed ha a 19°,5 il peso specifico di 1,127.

Infine Wroblewsky, sottomettendo allo stesso trattamento la β clorotoluidina, ottenne l'etere etilico di un altro clorocresolo isomero col precedente, e che può considerarsi come un derivato dell'ortocresol. È una sostanza solida a +10°, che bolle a 240°, ed ha un peso specifico di 1,770 a 19°,5 (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, III, p. 98, 1870).

Un derivato monobromato del *metacresolo* è stato ottenuto da Wroblewsky scomponendo coll'acqua il diazoderivato della monobromometatoluidina (fusibile a 37°). Il *monobromometacresolo* così ottenuto cristallizza in aghi gialli, fusibili a 88°,5; il suo sale potassico cristallizza in aghi rossi della formola $C^7H^6Br.CH^3.OK + H^2O$ (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, IV, p. 479, 1871).

IV. Derivati azotati.

Trattando il cresolo del creosoto del carbon fossile (paracresolo) con acido nitrico a freddo, Fairlie (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 319) ottenne il *trinitrocresolo*. Duclos (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 141, e *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, p. 116) riprese lo studio dei derivati nitrici del cresolo, e descrisse il mono-, il bi- ed il trinitrocresolo.

Mononitrocresolo. — Per preparare questo composto, si scalda una soluzione acquosa d'idrato di cresile a 60 o 70°, e vi si aggiunge con precauzione dell'acido nitrico molto diluito; il liquido, dapprima incoloro, diventa bruno, prende un odore aromatico e lascia deporre bentosto delle goccie oleose d'acido mononitrocresilico $C^6H^3(AzO^2)CH^3.OH$: questo corpo costituisce un liquido giallo-bruno solubile nell'alcole; è senza odore, di sapore amaro e colora la pelle in giallo (Duclos).

Binitrocresolo. — Per ottenere questo corpo, si aggiunge una piccola quantità d'acido nitrico diluito in un egual volume di acqua ad acido solfocresilico sciolto in cinque a sei volte il suo volume di acqua, e si scalda; pel raffreddamento si separa una sostanza oleosa. Si decanta il liquido bruno e si porta all'ebollizione, aggiungendo nuovamente acido nitrico diluito; pel raffreddamento si separa un liquido giallo che costituisce l'acido binitrocresilico. Scaldato bruscamente in un tubo, questo corpo si decompone con esplosione; esso si combina all'ammoniaca formando un sale difficilmente cristallizzabile (Duclos).

Un'altra modificazione del binitrocresolo è stata ottenuta da Beilstein e Kreusler (*Jahresbericht für Chemie*, 1866, p. 360) fra i prodotti dell'azione dell'acido nitrico sullo xilene.

Lo stesso binitrocresolo si ottiene pure per l'azione dell'acido nitroso sulla toluidina; così preparato, si presenta in cristalli gialli fusibili a 84°.

Inoltre, la materia colorante conosciuta sotto il nome di *giallo di Vittoria* o *arancio di anilina*, dietro le ricerche di C. A. Martius e H. Wichelhaus, è un sale di un binitrocresolo, che si presenta in cristalli leggermente colorati in giallo e fusibili a 109-110°: esso è facilmente solubile nell'alcole, nell'etere e nel cloroformio; si scioglie pure nell'acqua calda; il suo sale di argento si depone pel raffreddamento lento di una soluzione di binitrocresolo nell'ammoniaca, mischiata con nitrato di argento, sotto forma di aghi rosso-arancio (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 206, 1869).

Trinitrocresolo. — Fairlie ottenne questo composto trattando l'alcole cresilico ad una bassa temperatura con l'acido nitrico concentrato. Secondo Duclos, si prepara più facilmente scaldando una soluzione diluita d'acido solfocresilico con una piccola quantità d'acido nitrico, separando per mezzo di un filtro il corpo resinoso che si forma, trattando nuovamente la soluzione con l'acido nitrico, e svaporando in seno al liquido acido. Si ottiene così del trinitrocresolo, che cristallizza mischiato ad acido ossalico; quest'ultimo si separa lavando il prodotto con acqua: infine il trinitrocresolo si purifica sciogliendo nell'alcole e svaporando la soluzione nel vuoto. L'acido trinitrocresilico così ottenuto si separa dall'alcole in aghi gialli; per disciogliersi ha bisogno di 449 parti di acqua a 20° e di 123 parti d'acqua bollente; scaldato sopra 100°, si fonde in un olio giallo, che si prende pel raffreddamento in una massa di cristalli. Il *trinitrocresolato di ammoniaca*

$$C^6H(AzO^2)^3CH^3.O.AzH^4$$

si presenta sotto forma di aghi gialli, più solubili nell'acqua che nell'ammoniaca. Il *trinitrocresolato potassico*

$$C^6H(AzO^2)^3CH^3.OK,$$

preparato sciogliendo l'acido nel carbonato potassico, costituisce piccoli aghi molto solubili, che detonano

Google

fortemente pel riscaldamento (Duclos). Il *sale di piombo* si ottiene mischiando una soluzione diluita e calda di trinitrocresolato ammonico con acetato piombico; pel raffreddamento si depone in piccoli aghi microscopici, mediocremente solubili nell'acqua (1).

Il medesimo trinitrocresolo è stato recentemente ottenuto da C. Liebermann e W. A. Van Dorp, scaldando in tubi chiusi a 180°, con acqua, e acido cloridrico, l'*acido nitrococcusico*, il quale si produce per l'azione dell'acido nitrico sul carmino di cocciniglia (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 655, e *Gazzetta chimica italiana*, I, 534, 1871).

Ammidebinitrocresolo, $C^6H(AzO^2)^2AzH.C^2H^3.OH$. — Questo corpo fu scoperto da Kellner e Beilstein (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 166). Per prepararlo si aggiunge ammoniaca ad una soluzione alcolica satura a freddo di trinitrocresolo, e poi vi si fa passare una corrente d'idrogeno solfurato scaldando nello stesso tempo. Dal liquido colorato in rosso che si ottiene, si elimina per distillazione la più gran parte dell'alcole; il residuo si versa in una capsula e si svapora a secchezza al bagno maria. La sostanza secca si scioglie in acqua leggermente ammoniacale, si filtra per separare il solfo, ed al filtrato si aggiunge un leggiero eccesso di acido acetico, o meglio acido solforico diluito. Si separa così il dinitroammidocresolo e si purifica per ripetute cristallizzazioni dall'acqua calda. In istato puro si presenta in aghi gialli; si scioglie un poco nell'acqua bollente, e può considerarsi come insolubile nell'acqua fredda; si scioglie facilmente nell'alcole e più facilmente ancora nell'etere. I suoi sali sono per lo più poco solubili nell'acqua, e possono facilmente ottenersi per doppia scomposizione dal sale ammonico: il sale più caratteristico è quello di *magnesio*; esso si separa, mischiando soluzioni concentrate di ammidobinitrocresilato ammonico e solfato magnesico, in piccoli cristalli: i sali *potassico* e *sodico* si ottengono facilmente facendo bollire l'acido coi rispettivi carbonati; il sale di *argento* è un precipitato giallo che annerisce rapidamente alla luce.

Nella soluzione del sale ammonico precipitano:

L'*allume* in giallo,
L'*acetato di zinco* in giallo-bruno,
I *sali di nickel* in verde,
I *sali di cobalto* in bruno,
I *sali di uranio* in giallo,
Il *nitrato piombico* in rosso mattone,
Il *solfato ramico* in verde-giallo,
Il *solfato di cadmio* in giallo d'oro.

Infine dobbiamo osservare che questo ammidobinitrocresolo è derivato dal paracresolo, essendo stato ottenuto dal trinitrocresolo ottenuto dal creosoto.

Binitroiodocresolo. — Questo composto è stato ottenuto da A. Heynemann partendo dalla paraiodometatoluidina, cioè trasformando il nitrato di questa base nel diazocomposto, e scomponendo quest'ultimo con acqua; è un corpo giallo facilmente solubile nell'acqua calda; cristallizza in aghi sottili; si scioglie nella soda caustica ed è precipitato da questa soluzione dall'acido cloridrico; si fonde a 105° ed esplode per un ulteriore riscaldamento (*Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 403, 1870).

Acido cresilpurpurico. — È stato dato questo nome ad un acido $C^9H^7Az^5O^6$, che si ottiene per l'azione del cianuro potassico sul trinitrocresolo (Erwin von Sommaruga, *Berichte der deut. chem. Gesell. zu Berlin*, II, p. 578, 1869). Per preparare questo composto si può impiegare il trinitrocresilato ammonico (dinitrocresilato secondo Martius e Wichelhaus) che si trova in commercio (giallo di anilina, giallo di Vittoria). Mischiando la soluzione bollente di questo sale con una soluzione di cianuro potassico si ottiene subito un liquido bruno-porpora intenso, dal quale pel raffreddamento si separano gruppi cristallini; l'acqua madre per lo svaporamento ne fornisce una nuova quantità. Il sale potassico grezzo si purifica comprimendolo e cristallizzandolo replicate volte: la sua formola è $C^9H^6Az^5KO^6$; la sua soluzione acquosa è di un bel rosso-porpora; riscaldato allo stato secco, decrepita.

Il *sale ammonico*, $C^9H^6Az^5(AzH^4)O^6$, si ottiene mischiando soluzioni concentrate del sale potassico e di cloruro ammonico; si separa dopo un certo tempo in cristalli bruni: ad alta temperatura si scompone.

Il *sale calcico*, $(C^9H^6Az^5O^6)^2Ca$, si ottiene dal sale potassico per mezzo del cloruro di calcio: si presenta in forma di piccoli cristalli oscuri, che per la pressione prendono una lucentezza metallica verde.

Il *sale baritico*, $(C^9H^6Az^5O^6)^2Ba$, si precipita aggiungendo cloruro di bario alla soluzione del sale potassico; è rosso-bruno e deflagra con luce verde.

I sali di *argento* e *piombo* sono precipitati bruno-oscuri: l'acido libero non può ottenersi.

La formazione dell'acido cresilporpurico per mezzo del trinitrocresolo può esprimersi così:

$$\underbrace{C^7H^5Az^3O^7}_{\text{trinitrocresolo}} + 3CAzH + H^2O = \underbrace{C^9H^7Az^5O^6}_{\text{ac. cresilporpurico}} + CO^2 + AzH^3.$$

V. Solfacidi.

Acido ortocresolsolforico. — Quest'acido fu ottenuto da Engelhardt e Latschinoff (*Zeitschrift für Chemie*, V, p. 623) riscaldando quantità equivalenti

(1) Secondo Erwin von Sommaruga, il *giallo di anilina* è trinitrocresolato ammonico.

di cresolo dal timole con acido solforico ordinario.

Il *sale potassico*, $C^7H^6(KSO^3)OH+2^1/_2H^2O$, è facilmente solubile nell'acqua e cristallizza in aghi o in prismi corti: è pure solubile nell'alcole.

Il *sale baritico*, $C^7H^6(BaSO^3)OH + H^2O$ (1), è facilmente solubile nell'acqua e cristallizza in mammelloni duri.

Esiste un *sale baritico basico*, $C^7H^6(BaSO)^2OBa+$ $+2H^2O$, che si ottiene mischiando la soluzione del sale baritico ordinario con acqua di barita; si separa allo stato di aghi poco solubili.

I sali dell'acido cresolsolforico con una soluzione di acetato basico di piombo danno un precipitato bianco di ortocresolsolfato basico; col percloruro di ferro danno una colorazione violetta.

L'acido ortocresolsolforico, secondo Barth, fuso con la potassa dà dell'acido *protocatetico*, che fu riconosciuto per la forma dei cristalli, la loro acqua di cristallizzazione, il punto di fusione e le reazioni (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tom. CLIV, p. 367).

Acido paracresolsolforico. — Quest'acido fu ottenuto da Duclos sciogliendo il cresolo del creosoto nell'acido solforico e scaldando per ventiquattr'ore a 60-70°; la massa che si ottiene, sciolta nell'acqua e neutralizzata con carbonato di piombo, gli forni un solfocresilato piombico solubile, ma che si ottiene allo stato di una massa amorfa per lo svaporamento della sua soluzione: il sale di bario, ottenuto per la neutralizzazione dell'acido libero con carbonato baritico recentemente precipitato, è pure amorfo.

Engelhardt e Latschinoff (*Zeitschrift für Chemie*, v, p. 619) hanno sottoposto l'acido paracresolsolforico ad un esame più attento, ed hanno mostrato che si ottiene lo stesso prodotto partendo sia dal paracresolo della toluidina, sia dal paracresolo del toluensolfato potassico.

Il *cresolparasolfato potassico*, $C^7H^6(KSO^3)OH+$ $+2H^2O$, è facilmente solubile nell'acqua bollente e cristallizza pel raffreddamento lento in bei prismi grossi esagonali; si scioglie pure nell'alcole bollente e cristallizza pel raffreddamento in aghi.

Il *paracresolsolfato baritico*, $C^7H^6(SO^3Ba)OH$, è molto più difficilmente solubile nell'acqua bollente del sale potassico; pel raffreddamento, la sua soluzione satura e calda alle volte si prende in una massa costituita di pagliuzze; se però il cristallizzatoio si lascia in un luogo caldo, queste pagliuzze dopo un certo tempo si cambiano in grosse tavole.

Il *paracresolsolfato baritico basico*,

$$C^7H^6(BaSO^3)OBa+2H^2O,$$

si ottiene allo stato di un precipitato bianco, costituito di aghi, aggiungendo acqua di barita al sale baritico ordinario oppure al sale potassico mischiato con una soluzione di cloruro di bario; questo sale è pochissimo solubile anche nell'acqua bollente, e cristallizza pel raffreddamento in aghi sottili.

Il *paracresolsolfato piombico* è solubile nell'acqua e cristallizza in mammelloni.

Le differenze fra le proprietà di questi sali con quelli ottenuti da Duclos si spiegano facilmente, perchè il cresolo dal quale partì Duclos non era paracresolo puro.

I sali dell'acido paracresolsolforico sono pure colorati in violetto dal percloruro di ferro, e danno un precipitato bianco con l'acetato basico di piombo.

Il paracresolsolfato potassico fuso con la potassa fornisce dell'acido protocatetico $C^7H^6O^4$, dell'acido paraossibenzoico $C^7H^6O^3$ e dell'orcina $C^7H^8O^2$ (Barth, *Annalen der Ch. und Ph.*, t. CLIV, p. 365).

Infine, lo stesso acido paracresolsolforico si ottiene per mezzo dell'acido *α toluidinsolforico*, ottenuto per l'azione dell'acido solforico sulla toluidina ordinaria; tale acido, ben polverizzato, è sospeso nell'alcole, in cui è insolubile, ed è sottoposto all'azione di una corrente di acido azotoso; si trasforma così in un acido diazotato, che bollito con acqua si scompone sviluppando azoto e formando acido paracresolsolforico del tutto identico a quello preparato col paracresolo (Engelhardt e Latschinoff, *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 619).

Un altro solfoacido del paracresolo, forse identico al precedente, è stato ottenuto or ora da Max Ascher. L'autore partì dall'acido nitrotoluensolforico preparato da Beilstein e Kulberg trattando il nitrotoluene solido (paranitrotoluene) coll'acido solforico fumante; l'acido nitrotoluensolforico così ottenuto fu trasformato nell'ammide acido corrispondente, e questo nel diazocomposto, il quale ultimo infine bollito coll'acqua sviluppa azoto e fornisce il paracresolsolfoacido. Quest'acido paracresolsolforico dà un acido isomero del protocatetico quando viene fuso colla potassa (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, IV, p. 651, 1871).

Acido paracresoldisolforico. — Si ottiene scaldando per un certo tempo a bagno maria il paracresolo con acido solforico di Nordhausen; la massa che si ottiene si scioglie nell'acqua, si neutralizza col carbonato baritico, e la soluzione filtrata si trasforma nel sale potassico per mezzo del solfato potassico.

Il *paracresoldisolfato potassico*,

$$C^7H^5(KSO^3)^2OH + 3H^2O,$$

è solubilissimo nell'acqua e cristallizza in grossi cristalli, che all'aria effloriscono rapidamente.

Il *paracresoldisolfato baritico*, $C^7H^5(BaSO^3)^2+$ $+2^1/_2H^2O$, si precipita in lunghi aghi poco solubili, mischiando la soluzione del sale potassico con cloruro di bario (Engelhardt e Latschinoff).

(1) In queste formole e nelle seguenti è fatto Ba=20 come nella memoria di Engelhardt e Latschinoff.

Digitized by Google

Griess (*Philosophical Transactions*, part. III, p. 715), scaldando il solfato di diazotoluene con acido solforico concentrato, ottenne un acido cresoldisolforico, il cui sale baritico cristallizzava in aghi, e probabilmente quest'acido è lo stesso del precedente.

Acido metacresolsolforico. — Quest'acido fu ottenuto da Engelhardt e Latschinoff scaldando il metacresolo con acido solforico, e siccome il metacresolo conteneva ancora paracresolo, così anche l'acido metacresolsolforico si ottenne mischiato con acido paracresolsolforico.

Il *metacresolsolfato baritico*, $C^7H^6(BaSO^3)OH + xH^2O$, si ottiene neutralizzando l'acido col carbonato di bario; è solubilissimo nell'acqua ed incristallizzabile; si scioglie nell'alcole bollente, e pel raffreddamento si depone allo stato di una polvere bianca.

Il *metacresolsolfato baritico basico*,

$$C^7H^6(BaSO^3)OBa + 2H^2O,$$

si ottiene mischiando la soluzione del sale baritico ordinario (sempre mischiato col sale *para*) con cloruro di bario; allora il sale basico dell'acido paracresolsolforico, il quale è pochissimo solubile, si separa, e la soluzione filtrata fornisce per lo svaporamento il sale *meta*, il quale cristallizza in mammelloni.

Il *metacresolsolfato potassico* è solubilissimo nell'acqua ed incristallizzabile.

Per la fusione con la potassa l'acido metacresolsolforico non diede a Barth nessun risultato netto.

Infine dobbiamo accennare che recentemente Engelhardt e Latschinoff per l'azione del bromo sul metacresolsolfato baritico credono di avere ottenuto un derivato di sostituzione bromurato (*Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 262, e *Gazzetta chimica italiana*, t. I, p. 525, 1871).

VI. Fosfacidi del cresolo.

La signorina Anna Wolkoff, trattando col percloruro di fosforo il paracresolo, insieme al paraclorotoluene C^7H^7Cl formatosi per la seguente reazione: $C^6H^5CH^3OH + PhCl^5 = PhCl^3O + HCl + C^6H^5CH^3Cl$, ottenne l'acido *paracresolfosforico* $(C^7H^7)^3PhO^4$, il quale cristallizza in tavole fusibili a 67 69° (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, III, p. 624).

VII. Acidi cresotici.

Nel 1860 Kolbe e Lautmann riuscirono a preparare l'acido salicilico (una delle modificazioni dell'acido ossibenzoico) facendo agire l'anidride carbonica ed il sodio sul fenolo, e mostrarono che tutti i fenoli in condizioni simili possono trasformarsi in una classe di acidi monobasici e biatomici contenenti l'ossidrile fenico, dei quali l'acido salicilico costituisce il primo termine. Questi acidi, distillati con calce, perdono anidride carbonica, e della stessa guisa che l'acido benzoico ed i suoi omologhi danno la benzina, il toluene, ecc., essi forniscono i diversi fenoli:

$$\underbrace{C^6H^5COOH}_{\text{ac. benzoico}} = \underbrace{CO^2}_{\text{anidride carbonica}} + \underbrace{C^6H^6}_{\text{benzina,}}$$

$$\underbrace{C^6H^4OHCOOH}_{\text{acido salicilico (ossibenzoico)}} = \underbrace{CO^2}_{\text{anidride carbonica}} + \underbrace{C^6H^5OH}_{\text{fenolo (ossibenzina).}}$$

Applicando questo metodo di sintesi al cresolo $C^6H^4CH^3OH$, Kolbe e Lautmann ottennero l'acido cresotico

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\COOH;\\OH\end{cases}$$

in seguito, come si sono scoperti gli altri cresoli, si è riuscito a trasformarli negli acidi corrispondenti, in modo che attualmente si conoscono tre acidi cresotici isomeri.

Acido ortocresotico. — È stato preparato da Engelhardt e Latschinoff per l'azione contemporanea del sodio e dell'anidride carbonica sull'ortocresolo (dal timole); la reazione va molto bene, e si producono grandi quantità di acido ortocresotico. Esso è solubile nell'acqua bollente e cristallizza in aghi; si fonde a 168-173° ed è colorato in violetto dal percloruro di ferro; il suo sale potassico è solubilissimo nell'acqua e cristallizza in aghi aggruppati in stelle (*Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 623).

Di quest'acido non si conosce altro.

Acido paracresotico. — Fu scoperto da Kolbe e Lautmann nel 1860 (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 157, e *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 473). Facendo passare una corrente di gas acido carbonico sull'idrato di cresile (ottenuto dal cresolo e bollente a 203°) dolcemente scaldato, mentre vi si gettano dei pezzi di sodio; il metallo si scioglie e si ottiene una massa solida, che è un miscuglio di cresilcarbonato, di cresolato sodico e di cresolo in eccesso. Aggiungendo al prodotto dell'acqua e poi acido cloridrico sino a reazione acida, il cresilcarbonato si scompone con isviluppo d'anidride carbonica, e l'acido cresotico vien messo in libertà e si scioglie in gran parte del cresolo che si separa; per estrarre l'acido cresotico si agita il tutto con una soluzione di carbonato ammonico; si concentra in seguito la soluzione ammoniacale, si filtra e si scompone con acido cloridrico. L'acido cresotico si separa.

Pel lento raffreddamento della sua soluzione acquosa l'acido paracresotico cristallizza in bei prismi; è meno solubile nell'acqua dell'acido salicilico; è solubilissimo nell'alcole e nell'etere; col percloruro

Digitized by Google

di ferro dà la stessa colorazione violetta dell'acido salicilico: scaldato con la barita caustica, si scinde in acido carbonico e cresolo; si fonde a 153° e si solidifica nuovamente a 144°.

Engelhardt e Latschinoff prepararono l'acido paracresotico per mezzo del cresolo puro cristallizzato, e ne trovarono il punto di fusione a 147-150°; osservarono che se ne forma una piccola quantità.

L'acido paracresotico è stato prodotto inoltre da G. Vogt (*Bulletin de la Société Chimique de Paris*, maggio 1869) trattando il monocloroxilene con acido solforico e fondendo il prodotto di questa reazione colla potassa. Bisogna ammettere che per l'azione dell'acido solforico sul cloroxilene:

$$C^6H^3Cl\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

si produca un solfoacido

$$C^6H^3Cl\begin{cases}CH^3\\CH^2SO^3H,\end{cases}$$

il quale, per l'azione della potassa con formazione di cloruro e solfito, abbia sostituito per mezzo dell'ossidrile il cloro ed il resido SO^3H, formandosi il composto

$$C^6H^3\begin{cases}OH\\CH^3\\CH^2OH,\end{cases}$$

che ossidato per la successiva azione della potassa, dà infine l'acido cresotico:

$$C^6H^3\begin{cases}OH\\CH^3\\COOH.\end{cases}$$

Infine l'acido paracresotico è stato pure ottenuto da Engelhardt e Latschinoff (*Berichte der deut. chem. Gesell. zu Berlin*, III, 661) insieme ad altri prodotti, fondendo con potassa il sale dell'acido solfoxilenico ottenuto dallo xilene grezzo.

Acido metacresotico. — Sottomettendo all'azione dell'anidride carbonica e il sodio il metacresolo, ancora mischiato con paracresolo, si formano abbondantemente i due acidi cresotici isomeri; si separano cristallizzando il loro miscuglio dall'acqua; l'acido metacresotico è più solubile e cristallizza in lunghi aghi fusibili a 114°; si colora anch'esso in violetto con il percloruro di ferro. Il suo sale baritico è solubilissimo nell'alcole e nell'acqua, e per lo svaporamento della sua soluzione alcolica resta come uno sciroppo colorato in bruno.

VIII. Acido cresolacetico $C^9H^{10}O^3$.

Quest'acido è stato scoperto da Heintz (*Berl. Akad.* Berl., 1860, p. 464), e non è stato più studiato. Si forma per l'azione dell'acido cloroacetico

$$CH^2Cl.COOH$$

sul cresolato potassico $C^6H^4.CH^3.OK$, per la seguente equazione:

$$\underbrace{CH^2Cl.COOH}_{\text{ac. cloroacetico}} + \underbrace{C^6H^4CH^3OK}_{\text{cresolato potassico}} = \underbrace{KCl}_{\text{cloruro potass.}} + \underbrace{C^6H^4CH^3O.CH^2.COOH}_{\text{ac. cresotacetico.}}$$

Il suo sale ramico, $C^9H^9CuO^3 + H^2O$, è poco solubile ed ha un colore verde.

Il sale sodico è molto solubile nell'alcole e difficilmente cristallizzabile.

CRETA CALCARE (*chim. miner.*). — Varietà terrosa di carbonato di calce, dovuta alle deposizioni delle acque calcarifere, e allo sfacelo di produzioni madreporiche corrose e disgregate dai flutti marini. Il nome di *creta* venne anche attribuito ad altre sostanze terrose, come a certe argille biancastre, ed a certe marne. La *creta di Briançon* è silicato idrato di magnesia (talco o steatite) ridotto in polvere, che si usa per digrassare, per togliere le macchie untuose, e per diminuire gli attriti.

CRICTONITE (*chim. min.*). — Varietà d'ilmenite, di San Cristoforo (Oisans), analizzata dal Marignac.

TiO^2	52,27
Fe^2O^3	1,20
FeO	46,53
	100,00

Si trova quasi sempre in cristalletti, che derivano da un romboedro primitivo di 86°, impiantati nelle roccie cristalline della nominata località.

CRINE (*chim. tecn.*). — Si dà questo nome ai lunghi peli che formano criniera al collo e pennacchio alla coda dei cavalli. Per la composizione chimica non differiscono da quella dei capelli e degli altri peli. Il commercio fornisce il crine più copiosamente dall'Islanda, dalla Russia e dall'Olanda, e se ne hanno più qualità: il *crine bianco*, il *nero*, il *misto* (e questo è di più colori ed anche di più origini, contenendo anche peli di bue e setole di porco), il *dritto*, l'*arricciato*. Il nome di *setola* poi si dà particolarmente al pelo più lungo del cinghiale o del maiale domestico, e le setole derivanti dalla Russia sono più stimate perchè più robuste.

Si adopera per empiere materassi e cuscini, per intessere stoffe da coprire le mobiglie, per bottoni, per cordami e per altri lavori di uso domestico e industriale. Col crine bianco si fanno gli archetti da violini, lenze per la pesca, pennacchi, tessuti, spazzole, pennelli, setacci, cordicelle, sacchetti per la estrazione dei corpi grassi e degli olii collo strettoio. Siccome riceve varii colori per via di tintura, così talvolta si tinge per lavori di moda, di ornamento, ecc.

Talvolta gli si mescono fraudolentemente il crine vegetale ed altre materie filamentose che gli asso-

Digitized by Google

migliano nell'aspetto, ma che non ne posseggono la elasticità e la tenacità. Per iscoprire la frode, si fa digerire coll'acido solforico concentrato, cioè di 66° Baumé, a freddo e per qualche ora; il crine animale resta non intaccato visibilmente, il crine vegetale è carbonizzato. D'altronde, separando filo per filo, ed osservandoli con lente di forte ingrandimento o con microscopio ad uno ad uno, si vede che il crine vegetale è piatto e con un punto d'ingrossamento, mentre l'animale è cilindrico e di grossezza uniforme. Il primo, accostato ad una fiammella, piglia fuoco, arde rapidamente senza odore di corno bruciato; il secondo arde con lentezza, con crepitio e svolgendo odore empireumatico di sostanze azotate.

Talvolta al crine, per ispazzole e pennelli, si sostituiscono il corno e l'osso di balena sottilmente divisi pel lungo. Si riconoscono colla lente o col microscopio dal non essere cilindrici ed uniformi.

CRINE VEGETALE (*chim. tecn.*). *Vedi* FIBRE VEGETALI CRINIFORMI.

CRIODINA (*chim. gen.*). — È un prodotto di decomposizione dell'acido crisammico quando si tratta coll'acido solforico concentrato. È un misto di varie sostanze.

CRIOFILLITE (*chim. min.*). — Appartiene al gruppo delle miche, avvicinandosi alla lepidolite. È trimetrica; i suoi prismetti a sei faccie, o le sue laminette possiedono una facile sfaldatura basale. La lucentezza ne è madreperlacea, il colore verde o rossastro, secondo la direzione rispetto agli assi. È molto fusibile, ed al cannello si rigonfia prima di ridursi in forma di smalto. Nella fiamma osservasi la reazione della litina. Finamente polverizzata è attaccata dagli acidi minerali diluiti, separandosene silice polverulenta.

Analisi di Cooke.

SiF^2	3,42
SiO^2	51,49
Al^2O^3	16,77
Fe^2O^3	1,97
Mn^2O^3	0,34
FeO	7,98
MgO	0,76
K^2O	13,15
Li^2O	4,06
	99,94

Vi sono pure traccie di sodio e di rubidio.

Sta nel granito del Capo Ann.

CRIOLITE (*chim. tecn.*). — La criolite fu considerata, fino a non molti anni, come minerale raro, e oggetto più di curiosità scientifica che di qualche utile applicazione. Enrico Rose pel primo fece palese agli industriali come, per la sua composizione, avrebbe potuto tornare di grande vantaggio per la estrazione dell'alluminio, di fonderla col sodio, ed Enrico Saint-Claire-Deville, a cui si deve la scoperta importantissima di conseguire l'alluminio in istato metallico e profittevole, tosto riconobbe l'importanza delle indicazioni date dal Rose, e si valse del processo suggerito in cambio del proprio, il quale, come è noto, consisteva nella decomposizione del doppio cloruro di alluminio e di sodio (*vedi* ALLUMINIO). Per avventura ne venne scoperto in Groenlandia un giacimento considerevole, sì considerevole da potersi avere il minerale in quantità copiosissime da giovare non solo all'estrazione dell'alluminio, ma pur anco per la preparazione dell'allumina e della soda.

La criolite è un doppio fluoruro di alluminio e di sodio, secondo la formola $Al^2Fl^6+6NaFl$.

Il medesimo Rose trovò che bastava bollire la criolite coll'idrato di calce per ritrarne un alluminato di soda, il quale, fatto agire coi grassi saponificabili, produceva de' saponi, come quando si adopera la soda caustica; e fu da tale indicazione che gl'industriali pigliarono le mosse per fondare la nuova industria della fabbricazione della soda e dell'allumina col mezzo di quel minerale. Una Società danese si costituì per tale scopo, e la prima officina fu eretta a Copenhagen, mentre una seconda fu fondata in Marburg, piccola città situata nell'Elba, d'onde si spedisce il minerale per la via di Amborgo. Posteriormente a Saaran in Silesia sorse una terza officina non meno ragguardevole, d'onde, come dalle prime fabbriche, si fornisce al commercio della soda purissima e del solfato di allumina privo assolutamente di ferro. Sauerwein e Schwarz fecero di pubblica ragione i processi di estrazione che ivi si eseguiscono, e noi, seguendo i dati che somministrarono, verremo dicendo per quali maniere vi si operi e come praticamente si riesca all'effetto desiderato.

La criolite che si spedisce per le officine di estrazione della soda e del solfato di allumina è talvolta bianchissima; tal altra volta è colorata e commista con cristalli rossi di siderosa e carbonato di ferro, di galena, di quarzo e raramente di columbite o tantalo ossidato. Il minerale è garantito dalla Società danese di una ricchezza non minore del 95 per 100 di sostanza criolitica.

Come operazione preliminare sul minerale si comincia a romperlo grossamente ed a sceverarlo dalle materie impure principali, indi si sottopone a fina polverizzazione sotto macine verticali, che girano su piastre di ferro, e si setaccia per crivello adatto, disposto obliquamente. Ciò che non passa nel crivello è sottomesso a nuova macinazione e vagliato una seconda volta. È la criolite una so-

Digitized by Google

stanza tenera, di agevole polverizzazione, la quale può essere anche non troppo sottile, dacchè fondendosi con facilità, si decompone senza gravi ostacoli. Dovendosi aggiungerle o calce o pietra calcare, essa pure dev'essere macinata nella maniera descritta; e acciò la riduzione in polvere dell'una e dell'altra materia si compia colla massima uniformità, si hanno rastrelli di ferro, con cui si va rimuovendo vicino alla mola, tanto per cacciarvi sotto le parti non istritolate bene, quanto per impedire che non si agglomeri a focaccie. Fatte le due polveri, si mescolano insieme nella proporzione di 100 parti di criolite per 125 di pietra calcare o carbonato di calce; poscia si procede alla fusione, con che si formano alluminato di soda od una mescolanza di allumina e di soda, e fluoruro di calcio:

$$\underbrace{Al^2Fl^6,6NaFl}_{\text{criolite}} + \underbrace{6CCaO^3}_{\text{carbonato di calce}} = \underbrace{6CaFl^2}_{\text{fluoruro di calcio}} + \underbrace{Al^2O^3}_{\text{allumina}} + \underbrace{3Na^2O}_{\text{soda}} + \underbrace{6CO^2}_{\text{acido carbonico.}}$$

Nella scambievole decomposizione tra le due materie pigliano adunque nascimento fluoruro di calcio, il quale rimane indisciolto, allumina e soda, che si sciolgono nell'acqua con cui si liscivia la massa fusa, ed acido carbonico, che si sprigiona durante la calcinazione. Torna utile di aggiungere il carbonato calcare alquanto in eccedenza delle proporzioni indicate, perchè agevola la fusione, e perchè, quando anche sopravanzi, non arreca nocumento circa ai prodotti finali dell'operazione. La pietra calcare, come nota lo Sauerwein, vuole essere pura al possibile, priva cioè di ferro, acciò non ne rimanga imbrattato il solfato di allumina da ritrarre, essendo una tra le qualità addomandate in questo sale, che non contenga ferro che lo accompagni.

Pare che in sulle prime si tentasse nelle officine danesi d'intaccare la criolite coll'acido solforico, ad ottenerne direttamente solfato di allumina e solfato di soda; ma tal metodo fu abbandonato per due inconvenienti speciali: perchè occorreva molto acido solforico e con molto dispendio; e perchè faceva d'uopo ridurre il solfato di soda in soda caustica. Inoltre svolgevasi in copia l'acido fluoridrico, con pericolo grave degli operai, e con isvantaggio dell'agricoltura, essendo che questo acido, più pernicioso del gas cloridrico, invadendo l'aria, arrecava danni cospicui alle campagne circostanti, molestie agli abitatori, in quel modo che avviene del gas cloridrico quando non si condensa nelle fabbriche di soda artificiale.

L'acido carbonico che dicemmo sprigionarsi dalla reazione tra la criolite ed il carbonato di calce, nei forni di calcinazione, non è lasciato a dissipare, ma si conduce nella soluzione dell'alluminato di soda, conseguito dall'operazione precedente, affinchè, trasformando l'alcali in carbonato di soda, induca pur anco l'allumina a precipitare. E siccome ne bastano tre atomi per saturare la soda, e se ne svolgono sei, così la metà rimane non impiegata.

La fornace di calcinazione non è altro che un forno comune di riverbero, e vi si brucia del coke, non litantrace, acciò i gas della combustione non contengano acido solforoso ed altri prodotti acreiformi e vaporosi, i quali inquinino l'acido carbonico e lo rendano poco appropriato alla saturazione dell'alluminato di soda.

Si procede alla calcinazione introducendo da principio la mescolanza di criolite e di carbonato calcare nella parte posteriore, la quale è un tantino più alta del pavimento del forno, perchè vi si secchi e si scaldi; si spinge poscia più innanzi, cioè nella parte anteriore, ove, dopo che si agglomerò alquanto, ad evitare il polverio, si rimescola con riavoli accuratamente, agevolando la decomposizione per tutta la materia. Quando raggiunse la temperatura del rovente, si trae verso un crivello, per cui passano le parti più tenui, e rimangono le più agglomerate, le quali in appresso si fanno rimacinare per associarle con nuova materia e rimetterle a calcinazione, essendo che nei grossi gloneri suole rimanere una porzione non decomposta della mescolanza.

La porzione più tenue che cadde giù dal crivello, calda ancora, si trasporta nei tini di lisciviazione, i quali consistono in ampii recipienti rettangolari di lamiera di ferro, di quella con cui si fanno le caldaie, a forma di tramoggie, con fondo interno pertugiato al basso, ed un intraspazio fra i due fondi, entro cui si raccoglie la liscivia, o soluzione di allumina e soda, d'onde si fa uscire aprendo una chiave, e che scola entro casse o tini piatti di lamiera di ferro, dalle quali si fa salire coll'aiuto di trombe nei cilindri di assorbimento. L'acqua si versa fredda da principio, essendo in allora la materia calda a sufficienza per iscaldarla; ma dacchè si va raffreddando, è opportuno in appresso di valersi di acqua calda. Le lisciviе prime sono concentratissime, poscia divengono sempre più deboli; si continua finchè gli ultimi lavacri non forniscano più segni all'alcalimetro, e se ne trae partito per le successive lisciviazioni, in cambio di spendere tempo e combustibile a concentrarli. Sui feltri rimane una materia rossigna, composta di fluoruro di calcio e di un poco di ossido di ferro, con calce, criolite e combinazioni di allumina e di soda non disciolte. Fino ad ora non si seppe trarre profitto di tali residui, che sono abbondanti, tranne che per ispargerli sulle vie o mescerli

a cementi da edificare; sembra nondimeno che si possano usare per certe composizioni di gomma elastica, a cui si mescola, per formarne una pasta indurita, e che gioveranno nella fusione dei minerali di rame, o negli alti forni di riduzione e fusione del ferro.

La liscivia raccolta è bruniccia, alcalinissima e priva assolutamente di ferro. Si potrebbe adoperare direttamente, senz'altro, in qualità di mordente per la tintura e stampa delle tele, dacchè, decomponendosi stando all'aria per l'azione dell'acido carbonico, lascierebbe aderente l'allumina alla tela; ma per tal via lo smercio sarebbe troppo esiguo, di modo che si deve procedere al trattamento col gas acido carbonico, affine di convertirla in carbonato alcalino ed in allumina. A questo effetto stanno nell'officina due grosse e lunghe caldaie a vapore di forma cilindrica, attraversate da un asse centrale ed orizzontale armato di ali, mosse da puleggie e che girano lentamente; mentre nella parte anteriore hanno un trammezzo che discende nell'interno fino un poco al di sopra del piano medio. È in questo spazio che sono collocate tre canne, per le quali il gas acido carbonico s'introduce per la decomposizione del liquido alcalino.

A tale effetto i gas del focolaio del forno di riverbero sono aspirati da un ventilatore, indi sono guidati dai condotti nelle caldaie. Nel loro cammino protratto abbastanza sotto il pavimento dell'officina, rimangono raffreddati a sufficienza, e perdono poi ciò che loro rimane di calore nella liscivia, la quale si riscalda tanto che basta perchè l'allumina si deponga addensata.

La scomposizione procede con rapidità e si compie interamente. Si fa in allora cadere il liquido contenente il carbonato di soda e l'allumina entro grandi serbatoi di lamiera di ferro, posti sul pavimento, e vi si lasciano in quiete finchè l'allumina si deponga; si decanta il liquido chiaro, si lava replicate volte con acqua, stemperandola affine di toglierle l'alcali aderente. Dopo lavata è di un bianco candidissimo, granulosa, ma contiene pur anco, sebbene lavata, circa il 6 per 100 di carbonato di soda, da che, a vero dire, non ritrae svantaggio per le applicazioni in cui si adopera.

Il carbonato di soda risultante dalla reazione è purissimo; non vi si riscontra sale marino, ed appena vi si trova qualche traccia di solfito e di solfato, per quel tanto, cioè, di solfo che fu sviluppato dal coke nella combustione. Svaporando la soluzione, il carbonato alcalino si depone cristallizzato in breve tempo, e da esso per via di calcinazione si ottiene soda pura ad un grado altissimo dell'alcalimetro. Si può, quando si voglia concentrare la soluzione ad agio, lasciare che cristallizzi a poco a poco, con che si depone in istato di grande purezza; ma per lo più si preferisce di operarne la conversione in soda caustica, e ciò in maniera semplicissima, facendola bollire con latte di calce, decantando il liquido chiaro ed alcalino dal carbonato di calce formatosi, che è granuloso, lavando questo con acqua pura, ed agitando finchè il residuo insolubile rimanga privo affatto di alcali. Si può, in cambio di acqua pura, valersi delle liscivie deboli per la soluzione del carbonato di soda da convertire in soda caustica; e forse gioverebbe operare per via di spostamento, con feltro di sabbia, in cambio di lavare troppo a lungo il residuo calcare da cui si toglie la soda aderente. Comunque si faccia, si trovò utile di usare il residuo o precipitato di carbonato di calce formatosi tra il latte di calce ed il carbonato di soda per decomporre la criolite, dacchè non solo è risparmio di spesa, ma giova a ricuperare la soda che gli fosse rimasta in aderenza.

Si svapora la liscivia caustica in caldaie di ferro strette e coniche, in cui si va versando nuova liscivia, di mano in mano che ne diminuisce la massa pel disperdimento dell'acqua; continuando finchè la soda diviene rovente e si fonde. In tale stato si lascia in quiete, si raccoglie con mestola la soda fusa e si cola in istampi piatti. Gli strati superiori sono bianchissimi e puri; gl'inferiori sono coloriti dal ferro ed impuri. Analizzandola, fu riconosciuto che contiene 73 per 100 di soda caustica e 27 per 100 tra acqua e carbonato di soda; ma non vi ha nitro, nè solfati, nè cloruri, nè solfiti, come nelle sode che si ottengono dalla fabbricazione della soda artificiale comune.

Se la soda fosse l'unico prodotto della criolite, non basterebbe per compenso delle spese. L'utile che se ne ritrae deriva dall'allumina purissima e priva di ferro, la quale risulta come prodotto secondario dalla decomposizione del minerale nei modi descritti, poichè sciogliendola nell'acido solforico (e vi si discioglie facilmente) fornisce un solfato importantissimo per la stampa delle carte dipinte e per la tintura. Il solfato di allumina, che è bene da preferire all'allume, si suole fabbricare coll'acido solforico ed il caolino o qualche argilla bianca; ma torna difficile che si riesca alla saturazione dell'acido, perchè l'allumina che contengono non è di troppo facile solubilità; oltre a che tali argille non sono mai prive di ferro, e il solfato di allumina, per poco che sia ferruginoso, è rifiutato quando si tratta di tintura, essendo sufficienti tenuissime quantità di ferro per modificare in peggio la tinta di parecchie materie coloranti. Il solfato di allumina ottenuto colla criolite non possiede gl'inconvenienti indicati; in esso l'acido è saturo e non vi ha traccia di ferro.

Per fabbricare il solfato coll'allumina della criolite, si versa acido solforico quale si ritrae dalla camera di piombo, cioè a 50° Baumé, entro tino di legno,

Digitized by Google

grande ed alto, foderato nell'interno da grossa lamina di piombo, e si scalda mediante il vapore di acqua, fattovi gorgogliare direttamente, o col mezzo di serpentino di rame, finchè raggiunga la temperatura di 80 a 90° centigr., stemperandovi allumina, la quale vi si discioglie tosto; quando rimane un residuo indisciolto, la saturazione è al termine. Si fa cadere, col mezzo di chiave, la soluzione del solfato entro recipienti disposti a gradinata, ove si lascia a deporre, passando la parte chiara dal primo recipiente al secondo, e così successivamente negli altri, finchè si abbia limpida, per indi evaporarla entro caldaia di rame, ridurla a secco ad averla in massa. A tal punto si attinge il solfato fuso con mestola di rame, e si versa entro stampi, che pure sono di rame, ed hanno l'impronta della fabbrica, affine di renderlo discernibile dal solfato di allumina di fabbricazione comune. Se ne hanno focaccie piatte, bianchissime di un sale puro corrispondente alla formola $Al^2O^3,3SO^3 18$ acqua, nelle quali l'acqua è sostituita in piccola parte da solfato di soda, ingeneratosi dal carbonato di soda che è sempre aderente all'allumina.

Purchè sia stato preparato colle debite cautele, è scevro affatto di ferro; contiene 15,5 per 100 di allumina, mentre nell'allume ve ne ha 9,9 per 100.

Nella stessa officina in cui si decompone la criolite fu pure eretta una fabbrica di acido solforico.

Mordente dalla criolite per le stamperie delle tele dipinte. — Colla criolite si prepara eziandio un mordente per la tintura, che è un doppio sale di soda e di allumina, seguendo le norme che furono descritte da Hahn. Si macinano con acqua e finamente 100 p. di criolite e si mescolano con 80 p. di calce viva, già estinta con acqua e stemperata a forma di latte, un po' diluito, e si versa la mescolanza in tino di legno contesto senza chiodi od altro guernimento di ferro, e vi si scalda ad ebollizione col vapore. Quando la decomposizione è compiuta, il totale della massa dev'essere circa di 1000 p. in peso, o di 840 in volume. Si depone il fluoruro di calcio, si decanta il liquido chiaro, e si diluisce col primo lavacro dell'operazione precedente, finchè segni 10° B. per la densità, ossia abbia un peso specifico di 1,074. Il secondo lavacro si adopera a macinare e stemperare la criolite; il terzo a lavare il fluoruro di calcio.

Si neutralizza accuratamente la soluzione dell'alluminato di soda con acido pirolignico della densità di 6° B.; ne occorrono 236 p. Dopo un riposo prolungato acciò si deponga la materia indisciolta, si spillano $^2/_3$ della soluzione, cioè 807 p., che si svaporano a parte ad ottenere dell'acetato di soda puro. Nella materia rimanente vi ha allumina e soda, nella proporzione di un equivalente per equivalente; vi si aggiunge dell'acido pirolignico nella proporzione di un terzo di quanto fu adoperato nella prima saturazione, e 46 p. di acido solforico del peso specifico di 1,83, e si agita per lungo tempo. Formasi un sale composto di solfato di soda, solfato di allumina ed acetato di allumina, contenente 4 per 100 di allumina. Acciò la soluzione riesca neutra, è prudenza che in sul principio si tenga a parte dell'acido e resti dell'allumina in eccedenza.

Il mordente così preparato è incoloro, privo di ferro assolutamente; scaldandolo si rappiglia in gelatina, indi torna liquido nel raffreddare. È ricercatissimo per le stamperie delle tele.

Vetro porcellanico di criolite. — Dall'America giunsero in Europa bellissimi campioni di un vetro porcellanico, fatto colla criolite e la sabbia quarzosa, di molta durezza e di aspetto gradevole, di cui si fece l'analisi per conoscerne la composizione. Vi si trovarono:

Silice	67,07
Allumina	10,99
Ossido di ferro	1,02
Protossido di ferro	1,09
Calce	traccie
Soda	19,83
	100,00

Sebbene la proporzione del ferro sia considerevole, nondimeno esso rimane cromaticamente neutralizzato e nulla toglie alla bianchezza del prodotto. Si fecero in Germania varii esperimenti per riprodurlo simile per le qualità all'americano, e dopo parecchi tentativi si riuscì ad un pieno effetto, fondendo 1 p. di criolite con 2 p. di sabbia quarzosa entro una fornace da vetri, nella officina di Dorpat. La mescolanza, quantunque refrattaria, nondimeno si fuse facilmente, avendosi una temperatura elevata, e si affinò compiutamente. Tolto il crogiuolo dal fuoco e postolo a raffreddare, la massa era trasparente, finchè, allorquando cominciò a rapprendersi dal fondo, si vide partire di là come un irraggiamento bianco di latte che si diffuse per tutti i versi, e rese il vetro latteo dal fondo alla superficie. Solo lo strato esterno, quello cioè che aderiva alla parete, rimase pellucido, perchè, essendosi raffreddato troppo presto, non ebbe tempo di devitrificarsi.

Il vetro porcellanico di criolite era di un candore splendente, del peso specifico di 2,373, e della composizione:

Silice	70,01
Allumina	10,78
Soda	19,21
	100,00

Nella fabbricazione del vetro di criolite si svol-

by Google

gono grandi buffi di fluoruro di silicio, i quali disperdendosi risulterebbero nocivi alla salute; perciò gioverebbe che fossero condensati, facendoli entrare in camere contenenti dell'acqua, ove il fluoruro suddetto si convertirebbe in acido fluosilicico, che potrebbesi adoperare per la preparazione della potassa caustica, come fu proposto da Tessié-Dumontay nel trattamento del sale di Stassfurt. Una fornace in cui si fondessero 50 chil. di criolite con 100 chil. di sabbia potrebbe fornire 37 chilogr. di fluoruro di silicio, il quale, decomposto con acqua, si convertirebbe in 30 chil. di acido fluosilicico e 10 chil. di silice precipitata e secca, dalla quale potrebbesi ricavare utile partito per la fabbricazione del vetro solubile, come fu dimostrato da Gossage.

CRIOLITE (sin. *Allumina fluata alcalina*) (*chim. min.*). — Doppio fluoruro di sodio e di alluminio, trimetrico, generalmente in masse lamellari, con più o men facili sfaldature. È di color bianco, se puro, translucido, accrescendosene la trasparenza quando venga immerso nell'acqua. Durezza =2,5; peso specifico =2,9...3. Si fonde alla fiamma di una candela. Scaldato in tubo aperto, nel quale penetri il dardo, se ne svolge acido fluoridrico che attacca il vetro; anche l'acqua che si condensa sulle pareti fredde dà la reazione dell'acido stesso. Esposto direttamente al dardo del cannello, lo colora in giallo, e si forma un globulo opaco, smaltoide. Attaccabile dall'acido solforico, lascia svolgere anche in questo caso dell'acido fluoridrico.

I. *Varietà di Groenlandia*, analisi di Klaproth. II. *Varietà stessa*, analisi di Berzelius. III. *Varietà di Miask* (Urali), analisi di Duruef.

	I.	II.	III.
Fl	60,4	54,07	53,38
Al	12,8	13,00	13,41
Ca	—	—	0,35
Na	26,8	32,93	32,31
$Mn^2O^3Fe^2O^3$ . .	—	—	0,55
	100,0	100,00	100,00

La criolite forma un potente strato nel gneiss dell'Arksut-fiord, nella Groenlandia occidentale, e vi è cosparsa di masse cristalline di galena, blenda, siderose, pirite, fluorina, cassiterite, columbite, ecc., le quali specie vi costituiscono pure nitidi cristalli isolati e completi. Si trova ancora presso Miask negli Urali. Adoprasi per la preparazione dei sali di soda e di allumina; nelle vetrerie, per la fabbricazione del vetro bianco che imita la porcellana; se ne ricava pure l'alluminio metallico.

CRIPTIDINA (*chim. gen.*). — Una delle basi volatili che piglia nascimento dalla distillazione del bitume di carbon fossile. Passa verso 274°, possiede qualità basiche manifeste, ma non fu ottenuta fino ad ora in istato di purezza perfetta.

Dall'analisi del suo cloroplatinato ne fu desunta la formola $C^{11}H^{11}Az$; è adunque un omologo della lepidina $C^{10}H^9Az$. Il suo cloroplatinato cristallizza in aghetti fini.

CRIPTOFANICO ACIDO (*chim. gen.*). — Scoperto da Thudichum nell'urina dell'uomo, nella quale esiste come costituente normale.

Si prepara trattando l'urina con latte di calce e si concentra a bagno maria; si feltra il liquido, si neutralizza con acido acetico, si svapora a consistenza sciloppo sa e si tratta lo sciloppo con 4 a 5 volumi di alcole di 95° centes., che fa deporre una massa fioccosa e bruna di criptofanato di calce.

Si lava con alcole il precipitato, si fa ridisciogliere nell'acqua e si riprecipita con alcole; si ripetono più volte tali operazioni, con che si purga dalle materie solubili dell'urina. Ma per una più sicura purificazione è opportuno che si ridisciolga il sale calcare, gli si aggiunga dell'acetato di piombo in soluzione satura ed in grande eccedenza, si feltri, indi vi si versi da cinque a sei volte il volume di alcole concentrato. Ne precipita criptofanato piombico in fiocchi bianchi, che si lava sul feltro, dapprima con alcole, indi con un poco di acqua, e finalmente con etere. Si secca nel vuoto, si tratta con acido solfidrico in quantità bastevole per la solforazione dell'ossido di piombo, e si ha libero l'acido criptofanico.

Si può eziandio, per evitare lo scaldamento dell'urina e le alterazioni che ne conseguono, trattare l'urina fresca con acetato neutro di piombo, curando di non versarne in eccedenza. Per un litro di urina bastano 40 centim. cub. di una soluzione dell'acetato metallico, saturato a 90°,5 centigr. Ne precipitano solfato, fosfato e traccie di un sale organico di piombo; in allora si feltra e si aggiunge nuovo acetato, indi ammoniaca. Si raccoglie il precipitato ottenuto, si lava, si spreme; si decompone con acido solforico in lieve eccedenza. Si feltra il liquido, si satura con carbonato di barita ed un poco d'idrato della stessa, poscia si aggiunge dell'alcole, che fa deporre criptofanato di barita. Sia da questo sale ripreso con acido solforico, sia anche dal criptofanato di rame decomposto coll'acido solfidrico, si ottiene libero l'acido criptofanico.

Il quale ha l'aspetto di una massa gommosa, trasparente, poco colorita, solubile in qualsivoglia proporzione nell'acqua, meno nell'alcole e meno ancora nell'etere. Ha sapore acido e decompone i carbonati. In combinazione salina solubile è precipitato copiosamente dall'acetato di piombo e dal bicloruro di mercurio; il precipitato piombico si ridisciogliе nell'acetato in eccedenza. L'iodio sciolto in qualche ioduro reagisce coll'acido criptofanico, ingenerando

Digitized by Google

un acido iodato e dell'acido iodidrico; di modo che quando si versa della tintura d'iodio nell'urina fresca, dapprima il metalloido precipita, indi si ridiscioglie, perchè si forma dell'acido iodocriptofanico. Il bromo reagisce come l'iodio e, da quanto sembra, in maniera più precisa.

Quando l'acido criptofanico è in soluzione alcalina assorbe l'ossigeno. La sua formola corrisponde a $C^{10}H^{18}Az^2O^{10}$.

Criptofanati. — Sono comunemente solubili nell'acqua, d'onde l'alcole li precipita. Scaldandoli si fondono ed imbruniscono. Riducono le soluzioni alcaline dell'ossido di rame, senza che si deponga sottossido, tranne il caso in cui la soluzione sia concentrata e s'impedisca il contatto dell'aria. Riducono pure il nitrato d'argento ammoniacale.

I criptofanati alcalini manifestano fluorescenza azzurra; i terrosi precipitano in bianco coll'acetato di mercurio, d'onde può derivare qualche errore nel dosamento dell'urea; fanno il simile col nitrato di argento.

Criptofanati di potassa, soda e ammoniaca. — Solubilissimi e non precipitabili dall'alcole.

Criptofanato di bario, $C^{10}H^{14}\overset{\prime\prime}{Ba}^2Az^2O^{10}+H^2O$. — Attira l'acido carbonico dall'aria e si trasforma in doppio sale $C^{10}H^{16}\overset{\prime\prime}{Ba}Az^2O^{10},C^{10}H^{14}\overset{\prime\prime}{Ba}^2Az^2O^{10}$.

Allorchè si fa bollire per lungo tempo dell'acido criptofanico con carbonato di barita e barita caustica, si ottiene, aggiungendo dell'alcole concentrato al liquido feltrato, un precipitato giallo, il quale ridisciolto nell'acqua e fatto bollire di nuovo svolge ammoniaca, depone carbonato di barita, e lascia in soluzione un sale baritico, che si ha in massa gommosa per evaporazione, colla formola $C^{10}H^{14}BaAz^2O^9$. Sciolto nell'acqua precipita in bianco col nitrato di argento e coi sali mercurici; precipita coll'acetato di piombo, ma la posatura si ridiscioglie in un'eccedenza di acido acetico; non precipita coi sali di rame, di zinco e di calcio.

Criptofanato di calcio. — Quando si fa bollire l'acido criptofanico con un'eccedenza di calce, si ottiene un sale che contiene $^3/_4$ di calcio per 1 molecola dell'acido. È un sale stabilissimo, ma che esposto all'aria ne assorbe l'acido carbonico e si converte in $C^{10}H^{14}CaAz^2O^9$.

Criptofanato di magnesio. — Seccato a 110° contiene $C^{10}H^{14}Mg^2Az^2O^{10}+2H^2O$. Scaldandolo a 150° perde la metà dell'acqua combinata.

Criptofanati di cobalto. — Il sale $C^{10}H^{16}CoAz^2O^{10}$ si forma quando l'acido criptofanico è fatto agire sul carbonato di cobalto, indi si aggiunge dell'alcole. È un precipitato di colore roseo. Nel liquido alcolico si contiene un altro sale $C^{10}H^{12}Co^2Az^2O^9$.

Criptofanato di argento. — Quando si versa del nitrato di argento in una soluzione di criptofanato di magnesio, si ha un precipitato, il quale per rapidi lavacri rimane secondo la formola $C^{10}H^{14}Ag^4Az^2O^{10}+2H^2O$. Quello che si ottiene col nitrato di argento ed il sale di calcio $C^{10}H^{14}CaAz^2O^9$ ha per formola $C^{10}H^{13}Ag^3Az^2O^9$.

L'acido criptofanico può essere considerato come acido bibasico qualora si rappresenti con $C^5H^9AzO^5$; ma più probabilmente è tetrabasico secondo la formola $C^{10}H^{18}Az^2O^{10}$. Molti de' suoi sali corrispondenti a $C^{10}H^{16}Az^2O^9$ sono pure tetrabasici.

Thudicum opina che la riduzione che produce a caldo sulle soluzioni alcaline di ossido rameico spieghi probabilmente molti dati intorno al così detto zucchero di orina, ed anche quelli che si riferiscono all'*indicano* od *uriomo* od *orianino* di Schunck, e parimenti la reazione dell'*alcaptone* di Boecker. È pure d'avviso che la reazione coll'iodio, già accennata di sopra, spieghi quei fenomeni della tintura d'iodio sull'orina, che furono oggetto di vivo interesse in Francia ed in Germania.

CRIPTOLINA (*chim. gen.*). — Liquido organico che fu trovato colla brewstolina nelle cavità del topazio, del crisoberillo e del quarzo cristallizzato presso Quebec, e nell'ametista di Siberia. I due liquidi talvolta sono contenuti nella stessa cavità, senza che per ciò siano mescolati, non essendo miscibili fra di loro.

La criptolina, quando stia esposta all'aria, indurisce rapidamente, pigliando l'aspetto di una resina gialliccia e trasparente, che non vaporizza nello scaldarla, nè si scioglie nell'alcole e nell'acqua, mentre si scioglie con effervescenza nell'acido solforico. Si scioglie eziandio negli acidi nitrico e cloridrico; ha l'indice di rifrazione uguale a quello dell'acqua.

La *brewstolina* è un idrocarburo liquido, trasparente, scolorito, ed espansibile al calore quasi 32 volte in volume in confronto dell'acqua, crescendo un quarto di volume da — 1° a + 10°. Esponendolo all'aria soggiace ad un vivo movimento, e finalmente svapora, lasciando un residuo di particelle minute e solide, le quali per l'umidità della mano soltanto ridiventano liquide; si sciolgono negli acidi senza che diano effervescenza.

CRIPTOLITE (sin. *Fosfocerite*) (*chim. min.*). — Fosfato di cerio e didimio, con traccie di ferro, dimetrico, corrispondente al tipo della xenotima. Si presenta in minuti cristalli o in piccoli granuli; è di color giallo vinato, o giallo di solfo; trasparente o translucido. Peso specifico = 4,6...4,78.

Moderatamente riscaldata non si altera. È solubile nell'acido solforico concentrato. Al cannello si vetrifica parzialmente sugli spigoli, in particolare la varietà fosfocerite.

Si trova impegnata nei cristalli di apatite verde o

rossa di Arendal in Norvegia, dalla quale si può separare, sciogliendo l'apatite medesima nell'acido nitrico diluito. Pare che anche le apatiti del Tirolo e di Slüdianka in Siberia ne contengano. Seguono due analisi, della criptolite, per Wöhler (I), e della fosfocerite, per Watts (II).

	I.	II.
PO^5	27,37	29,66
(CeDi)O	73,70	67,38
FeO	1,51	Fe^2O^3 2,96
	102,58	100,00

CRIPTOPPIANINA (*chim. gen.*). — Alcaloido che fu scoperto da T. ed H. Smith nelle acque madri alcoliche che rimangono dalla preparazione della morfina.

Per prepararla si neutralizzano con acido solforico dette acque madri e si distillano per iscacciare l'alcole. Si versa il residuo della distillazione in bicchiere, si lava la storta con acqua calda, si uniscono i lavacri al residuo, si feltra e si precipita con latte di calce, si raccoglie il precipitato, si lava e poi si tratta coll'alcole bollente. Si feltra di nuovo, si ridistilla entro la storta, e se ne ha una massa solida, colorita, formata di tebaina e criptoppianina. Si trasformano in cloridrati i due alcaloidi; si precipitano con ammoniaca; si lava il precipitato, si spreme col torchio, si secca, si polverizza e si ripiglia con etere, che toglie tutta la tebaina.

Il residuo del trattamento etereo si salifica coll'acido cloridrico e si scolora col carbone animale e con replicata cristallizzazione nell'alcole. Dal cloridrato puro è facile estrarre il nuovo alcaloido. Se contiene tebaina si colora di viola o di porpora, conforme alla proporzione di tebaina che ha seco, mentre da sola si tinge di un azzurro intenso.

La criptoppianina è incolora, inodora, di sapore amaro, a cui sussegue un senso di freddo che fa sovvenire della menta piperita. È solubile alquanto nell'acqua, e conforme alla quantità disciolta si depone cristallizzata o gelatiniforme. Si fonde verso 215° c.; scaldata più fortemente fornisce dei prodotti ammoniacali e arde senza residuo.

Non si discioglie nell'essenza di trementina e nella benzina. Satura gli acidi e ingenera sali di belle forme cristalline e proprie. Il cloridrato è meno solubile nell'acqua del sale corrispondente di morfina, ma si dimostra più solubile nell'alcole.

L'oppio ne contiene pochissimo: se ne ottennero 150 gr. dai residui di 4 a 5 tonnellate di sostanza.

Per essere insolubile nell'etere si assomiglia alla morfina, ma differisce dalla tebaina e dalla codeina. L'acido solforico la colora di azzurro intensissimo, mentre arrossa la tebaina. Anche la papaverina si inazzurra col detto acido, ma passa all'arancio se aggiungasi un poco di nitro; la criptoppianina passa invece al verde, indi al giallo, e con nuovo alcaloido ritorna al verde. È insolubile nell'ammoniaca e negli alcali fissi; cogli acidi forma sali di aspetto gelatinoso, ed è qualità sua caratteristica.

CRISAMMICO ACIDO, $C^7H^2Az^2O^6 = C^7H^2(AzO^2)^2O^2$. — Fu scoperto da Schunk e studiato da Mulder, Robiquet, Laurent e da De la Rue e Müller. Si prepara facendo agire l'acido nitrico sull'aloe. Si prende a questo effetto 1 p. di aloe, vi si versano 8 p. di acido nitrico del peso specifico di 1,37, scaldando dentro ampio bacino ed a bagno maria, finchè la prima reazione, che è fortissima, abbia sedato; si versa indi entro storta e si distilla finchè abbiansi ricuperati $^2/_3$ dell'acido nitrico; si aggiungono in allora al residuo da 3 a 4 p. di acido nitrico ed acqua finchè si forma del precipitato, il quale consta di squammette lucenti, che si lavano con acqua finchè il lavacro cessa di uscire colorato di giallo e passa alla tinta porporina. L'acido crisammico così ottenuto contiene tenui quantità di acido aloetico. Affine di purgarnelo si trita con soluzione acquosa di carbonato di potassa, con che si svolge acido carbonico e si ha una massa gelatinosa, la quale dev'essere lavata con acqua fredda fino a tanto che sia tolto tutto il carbonato alcalino. Dopo ciò si fa disciogliere nell'acqua bollente, si feltra, e dal liquido che si raffredda depongonsi laminette di un giallo dorato di crisammato potassico puro. Si ridisciogliè il sale potassico nell'acqua bollente, vi si versa dell'acido nitrico, con che si separa l'acido crisammico in polvere gialla, che si lava con acqua fredda fino a che tutto l'acido nitrico sia tolto ed il lavacro appaia tinto di porporino chiaro. Nel trattamento dell'acido crisammico col carbonato di potassa si deve evitare al possibile un'eccedenza dell'alcali, perchè v'indurrebbe decomposizione ed il crisammato potassico rimarrebbe rossigno, forse per mescolanza di acido aloetico.

L'acido crisammico è in paglinole di un bel giallo dorato, che talvolta pende al verdognolo, tal altra al giallo chiaro. Da un chilogrammo di aloe se ne ottengono da 50 a 60 grammi; gli altri prodotti sono acido aloetico, acido ossalico ed acido picrico.

È pochissimo solubile nell'acqua fredda, assai meglio nella bollente; la soluzione ha colore porporino scuro, sapore amaro, ed arrossa il tornasole. È solubile facilmente nell'alcole e nell'etere, solubile pure nell'acido nitrico e nelle soluzioni saline.

Tentando di sottoporlo a distillazione secca, detuona con violenza svolgendo fiamma rossa e fumosa, e diffondendo odore di mandorle amare insieme con vapori nitrosi. Nel gas cloro, a caldo, produce acido cloridrico; non è intaccato dall'acido nitrico fumante; coll'acido solforico concentrato, al calore dell'ebollizione, reagisce con violenza, svolge copiosi vapori

Digitized by Google

rutilanti, insieme con anidride carbonica, ossido di carbonio, acido solforoso ed acido nitroso, mentre s'ingenera una sostanza di colore viola cupo, che sarebbe la *criodina* di Mulder, solubile nella potassa e riprecipitabile dall'acido cloridrico in massa gelatinosa dello stesso colore. Tale criodina non è invero che un misto di varii prodotti, parte solubili nell'ammoniaca e parte insolubili.

Bollendolo con potassa caustica, se ne ha una soluzione bruna, da cui gli acidi precipitano un corpo bruno, solubile nell'acqua pura, e che forma sali solubili cogli alcali e colle terre alcaline, ed insolubili coll'ossido di piombo e coll'ossido di argento; è l'*acido aloeretico* di Schunck, l'*acido crisatico* di Mulder.

Quando si pone a reagire col solfuro di potassio e potassa caustica, si trasforma in *idrocrisammide*; sostanza di colore azzurro, che si ottiene eziandio facendo reagire coll'idrogeno solforato una soluzione calda ed ammoniacale di acido crisammico.

L'ammoniaca converte l'acido crisammico in crisammide.

Bollito con acqua e protocloruro di stagno, dà origine ad una polvere di un violaceo scuro, quasi insolubile in tutti i solventi, che svolge ammoniaca e passa ad un bell'azzurro quando è trattata colla potassa, ed è decomposta dall'acido nitrico con formazione di acido aloetico e di acido crisammico.

Crisammati. — Alcuni di essi cristallizzano in pagliuole di colore giallo d'oro verdognolo e di splendore metallico sulle faccie cristalline; quelli che sono amorfi posseggono lo stesso colore e diventano rossi quando sono soffregati o macinati con un corpo duro. Scoppiano con violenza quando si espongono al calore. In generale sono poco solubili, compresi i crisammati alcalini. Si sciolgono più facilmente nelle soluzioni degli acetati che nell'acqua; meno tuttavia a caldo che a freddo.

Crisammato di potassa, $C^7HK(AzO^2)^2O^2$. — Cristallizza in piastrine romboidali molto piatte. La luce trasmessa attraverso di uno dei detti cristalli piglia colore giallo rossigno ed è polarizzata in un solo piano. Se comprimesi un cristallo colla lama di un temperino su lastra di vetro, vi si distende come un'amalgama, e la luce attraversando quello strato sottilissimo consta di due fasci polarizzati in verso contrario o ad angolo retto, uno dei quali di colore rosso carmino, e l'altro di un giallo pallido; di mano in mano che lo strato ingrossa, ambidue i raggi si accostano al rosso carmino.

Ma i fenomeni più notevoli sono prodotti dalla luce riflessa. Un raggio di luce bianca che sia riflesso sotto l'incidenza perpendicolare dalle faccie del cristallo o dallo strato di un cristallo acciaccato, possiede il colore dell'oro vergine; di mano in mano che cresce l'incidenza, il giallo va proporzionatamente sbiadendo, indi passa all'azzurro pallido quando l'angolo d'incidenza sia ampio a sufficienza. Il fascio luminoso, riflesso e colorato per tale maniera, consta di due raggi polarizzati in verso opposto; uno è polarizzato a seconda del piano di riflessione ed è di un azzurro pallido sotto qualsivoglia incidenza; l'altro, polarizzato perpendicolarmente al piano di riflessione, è di un giallo dorato sotto le incidenze minori, e passa in seguito al giallo cupo, al giallo verde, al verde, all'azzurro verdognolo, all'azzurro, al viola. Questi notevoli fenomeni, che furono osservati da Brewster, non derivano da un velamento di ossido prodotto sulla superficie dei cristalli, come sarebbesi condotti a presupporre, ma derivano in proprio dal sale, poichè si ottengono da cristalli nettissimi ed avvivati perfettamente, tanto coi mezzi meccanici quanto coll'uso di dissolventi appropriati. Il crisammato di potassa è solubile in 1250 p. d'acqua fredda; si scioglie facilmente nell'acqua calda, e la soluzione possiede un bel color rosso.

Crisammato di soda. — Nell'aspetto somiglia al sale di potassa corrispondente, e possiede uguale la solubilità.

Il *crisammato di ammoniaca* si trasforma facilmente e rapidamente in crisammide.

Crisammato di barita, $[C^7H(AzO^2)^2O^2]^2\overset{\cdot\cdot}{Ba},4H^2O$. — Mescolando il crisammato di potassa con cloruro di bario, precipita il crisammato di barita in polvere di colore vermiglio. Si produce eziandio quando si fa bollire l'acido crisammico col cloruro di bario. È insolubile perfettamente nell'acqua; quando si sfrega con un corpo duro assume uno splendore dorato.

Crisammato di calce. — Polvere rosso-cupa, insolubile, con traccie manifeste di cristallizzazione.

Crisammato di magnesia. — Somiglia a quello di calce.

Crisammato di zinco. — Cristallizza in aghetti di colore rosso cupo, con riflessi dorati.

Crisammato di rame, $[C^7H(AzO^2)^2O^2]^2\overset{\cdot\cdot}{Cu} + xH^2O$. — Lievemente solubile nell'acqua fredda, più solubile nella bollente, che lo depone per raffreddamento in aghetti di un porporino cupo, con riflessi dorati. La soluzione è di un bel colore porpora.

Crisammato di piombo, $[C^7H(AzO^2)^2O^2]^2\overset{\cdot\cdot}{Pb}$? — Polvere insolubile, di colore rosso di mattoni, che si prepara per doppia decomposizione tra il crisammato di potassa ed un sale solubile di piombo.

Schunck trovò in questo sale 34,19 di ossido di piombo; per la formola data di sopra il calcolo avrebbe condotto a 35,78. Mulder avendolo preparato col crisammato di potassa e l'acetato neutro di piombo, vi trovò 51,6 di ossido di piombo, d'onde si arguirebbe ad un sottosale, corrispondente alla formola $[C^7H(AzO^2)O^2]^2\overset{\cdot\cdot}{Pb},PbH^2O^2$.

Crisammato di argento. — Precipitato di un bruno cupo, che non è insolubile assolutamente nell'acqua bollente.

Crisammato di etilo od etere crisammico,

$$\left.\begin{matrix} C^7H(AzO^2)^2O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$$

Fu scoperto e studiato da Stenhouse. Per prepararlo si prende acido crisammico puro, ricavato dal crisammato di calce, e si fa bollire in 12 volte il suo volume di acqua; si fa disciogliere in soluzione concentrata di carbonato di soda, rendendo il liquido lievemente alcalino. A termine di 16 ore il crisammato di soda formatosi è cristallizzabile per intero. Si raccolgono i cristalli, si lavano con un poco di acqua fredda, e si fanno ricristallizzare dall'acqua bollente. Dal crisammato di soda si passa a quello di argento. A quest'uopo si discioglie in 50 p. di acqua bollente, si precipita con nitrato di argento in lieve eccedenza, si lava con acqua fredda, si secca a blando calore dapprima, indi a 100°.

Si pone a digerire il crisammato d'argento con 5 volte il suo peso d'ioduro di etilo, per 10 a 15 minuti in bagno maria, entro matraccio congiunto ad un refrigerante ascendente. Si scaccia l'eccedenza dell'ioduro di etilo, e si scioglie l'etere crisammico nella benzina a caldo; nel raffreddare si depone in cristalli di colore bruno cupo, che si purificano facendoli ricristallizzare dalla benzina finchè passino al colore giallo pallido; si finisce di purificarli con un'ultima cristallizzazione nell'alcole. Fa d'uopo nelle operazioni descritte che si eviti accuratamente l'intervento dell'umido, perchè l'etere ne rimarrebbe decomposto.

L'alcole, che lo scioglie meno facilmente della benzina, lo depone in aghetti cristallini duri, di un rosso pallido; la benzina in prismi gialli e duri. È quasi insolubile nel solfuro di carbonio e poco nell'etere comune. Al calore si fonde e si decompone; scaldato su lamina di platino brucia lentamente.

CRISAMMICO ACIDO (*chim. tecn.*). — L'acido crisammico da solo tinge di bruno cupo, e con tinta ricca, la lana; di un bruno porpora la seta.

Col crisammato di soda si ottiene un bel colore di cannella sulla lana; coi mordenti di allumina fornisce un bel viola, ed il colore sostiene la insaponatura.

Il crisammato di ammoniaca col concorso del bicloruro di stagno produce tinte di camoscio e di salmone sul cotone; di cannella sulla seta e sulla lana.

Se adoprasi l'allume si ha il camoscio sulla lana e seta e sul cotone, il giallo su lana, prima della vaporizzazione; dopo la vaporizzazione, il grigio perla sul cotone, il colore detto di moda sulla seta, il legno scuro sulla lana. Col solfato ferroso od il protocloruro di stagno dà il bistro pel cotone, lana e seta, tanto prima della vaporizzazione quanto dopo.

CRISAMMIDE, $C^7H^3(AzO^2)^3AzO$ (*chim. gen.*). — Ammide che si forma dall'acido crisammico quando si fa bollire coll'ammoniaca acquosa. L'acido si discioglie ed acquista un colore porpora cupo; per raffreddamento depone la crisammide in aghi di un rosso bruno a luce trasmessa e di verde metallico a luce riflessa. In soluzione quando è trattata cogli acidi diluiti non riproduce l'acido crisammico; coi cloruri di bario e di ammonio dà nascimento ad un precipitato di crisammidato di barita.

La sua formazione deriva dall'aggiungimento di 1 molecola di ammoniaca ad 1 molecola di acido crisammico, con sottrazione di acqua:

$$\underbrace{C^7H^2(AzO^2)^2O^2}_{\text{acido crisammico}} + AzH^3 - H^2O = \underbrace{C^7H^3(AzO^2)^3AzO}_{\text{crisammide.}}$$

CRISAMMIDICO ACIDO, $C^7H^5(AzO^2)^2AzO^2$ (*chim. gen.*). — Corpo isomerico col crisammato di ammonio. Si produce da una soluzione bollente di crisammide allorchè le si aggiunge dell'acido solforico diluito o dell'acido cloridrico; per raffreddamento si depone in aghetti di colore bruno, che pigliano l'olivigno nel disseccare. Sciogliendolo nell'acqua la tinge di un porpora scuro, d'onde è precipitato dagli acidi senza mutazione di colore. Non soffre alterazione dagli acidi diluiti; dalla potassa caustica è decomposto con isviluppo di ammoniaca; dagli acidi solforico concentrato e nitrico bollente è convertito in acido crisammico, con formazione di solfato o nitrato di ammoniaca. La sua genesi è rappresentata dall'equazione:

$$\underbrace{C^7H^2(AzO^2)^2O^2}_{\text{ac. crisammico}} + AzH^3 = \underbrace{C^7H^5(AzO^2)AzO^2}_{\text{ac. crisammidico.}}$$

Crisammidati, $C^7H^4Me(AzO^2)AzO^2$. — Somigliano per l'aspetto ai crisammati, e perchè, come quelli, danno scoppio allorchè si mettono al fuoco; ne differiscono per ciò, che svolgono ammoniaca quando si trattano colla potassa caustica.

Il *crisammidato di potassa* è in piccoli aghi, di splendore metallico verde a luce riflessa.

Il *crisammidato di barita*, $[C^7H^4(AzO^2)^3AzO^2]^2Ba$, è un precipitato rosso e cristallino che si ottiene per doppia decomposizione.

CRISANILICO ACIDO (*chim. gen.*). — Nome che fu dato da Fritzsche ad uno dei prodotti che s'ingenerano tra la potassa acquosa concentrata, di 1,45 di densità, e l'endaco. Saturando la soluzione alcalina con un acido, si separa un precipitato di un rosso azzurro sporco, poco solubile nell'acqua, più solubile nell'alcole, solubile nella potassa, colla quale forma un liquido di colore d'oro. È l'acido crisanilico.

Gli acidi lo convertono in acido antranilico od acido fenilcarbammico. Coi sali di zinco e di piombo produce de' precipitati rossi.

Digitized by Google

Gerhardt era dell'avviso che tale composto non fosse che una mescolanza d'isatina e d'endaco bianco, e fors'anco di qualche altro derivato dell'endaco.

CRISANILINA, $C^{20}H^{17}Az^3$ (*chim. gen.*). — Materia colorante gialla, della cui preparazione e de' cui usi per l'industria fu discorso in quest'Opera (vol. IV, p. 44). Nicholson ne fu lo scopritore, ed Hoffmann poi la studiò scientificamente e ne determinò la composizione chimica.

Si estrae dalle acque madri acide da cui cristallizzò la fucsina. Si concentrano, si trattano con soluzione di nitro, per cui si forma nitrato di crisanilina, sale quasi insolubile che precipita. Se ne ritrae pure dal residuo del rosso di anilina, che si sottopone per qualche tempo ad una corrente di vapore, il quale induce a disciogliersi una certa quantità di crisanilina; si aggiunge in allora dell'acido nitrico al liquido, affine di farla deporre in istato di nitrato.

Hoffmann ne istituì l'analisi, dalla quale risultò che differisce per composizione dalla rosanilina, in quanto che contiene 2 atomi d'idrogeno di meno, e dalla leucanilina, perchè 4 atomi di meno dell'idrogeno. Queste tre basi stanno dunque fra di loro, secondo le rispettive formole:

Crisanilina $C^{20}H^{17}Az^3$.
Rosanilina $C^{20}H^{19}Az^3$.
Leucanilina $C^{20}H^{21}Az^3$.

È una base gagliarda, fornita di notevole potere colorante, di modo che tinge in giallo dorato splendidò la lana, la seta ed il cotone animalizzato. Fu anche chiamata *fosfina*. Nel campione n° 15 nelle Tavole annesse all'articolo CATRAME (COLORI DERIVATI DAL) può vedersi la bellissima tinta che trasfonde alle stoffe.

È una polvere gialla, amorfa, che somiglia al cromato di piombo per l'aspetto, pochissimo solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcole e nell'etere.

Sali di crisanilina. — Sostanza fornita di forti qualità basiche, che si unisce cogli acidi e ingenera coi medesimi dei sali stabili, che cristallizzano, e tra cui è notevole il mononitrato per la sua poca solubilità.

Cloridrato di crisanilina, $C^{20}H^{17}Az^3,2HCl$. — È un precipitato cristallino, di colore scarlatto, formato di squammette solubilissime nell'acqua, meno solubili nell'alcole, quasi insolubili nell'etere. Tenuto per quindici giorni a temperatura di 100 a 180° centesimali, si trasforma nel cloridrato basico $C^{20}H^{17}Az^3,HCl$.

Nitrati di crisanilina. — Se ne conoscono due, il nitrato neutro ed il basico, che si preparano direttamente colla crisanilina e coll'acido nitrico, proporzionando le quantità dei due componenti; ma è difficile che si ottengano perfettamente disgiunti, onde una tenue quantità dell'uno non rimanga commista coll'altro. Sono sali che cristallizzano facilmente in begli aghi di un rosso rubino, quasi insolubili nell'acqua. Ne segue che una soluzione di crisanilina può servire come reattivo dell'acido nitrico, poichè quando si tratta una soluzione diluitissima di nitro (1 gr. di nitro per 1 litro di acqua) con una soluzione discretamente concentrata di un sale di crisanilina, se ne ha un precipitato cristallino del detto colore, e tosto riconoscibile.

Il nitrato di crisanilina trattato con ammoniaca fornisce la base pura.

Solfato di crisanilina. — È un sale solubilissimo e che cristallizza malagevolmente.

Sale di platino e di crisanilina. — È un precipitato rosso scarlatto, cristallino, che si depone in ampie tavole e bellissime, contenenti un miscuglio dei due sali, il monocloroplatinico e il dicloroplatinico, con più o meno di acqua di cristallizzazione.

Picrati di crisanilina. — Il *monopicrato* è poco noto. Il *bipicrato* ha per formola

$$C^{20}H^{17}Az^3(C^6H^3[AzO^2]^3O)^2.$$

Si ottiene col precipitare un sale di crisanilina mediante una soluzione acquosa di acido picrico, sciogliendo nell'alcole il precipitato, ed aggiungendovi una soluzione alcolica di acido picrico. Il sale si depone col tempo in begli aghi di colore rosso rubino, che contengono H^2O a 100° c., e diventano anidri a 110°.

Metilcrisanilina. — Scaldando a bagno maria per cinque a sei ore una molecola di crisanilina sciolta nell'alcole metilico con quattro molecole d'ioduro di metilo, si forma una cristallizzazione copiosa di aghetti splendenti, che si purificano col mezzo di lavacri di alcole bollente in cui sono insolubili, indi facendoli ricristallizzare dall'acqua bollente. Hanno colore medio tra il giallo arancio ed il rosso cremisi; seccati a 100°, corrispondono alla formola $C^{20}H^{14}(CH^3)^3Az^3,2HI$; di guisa che sono il *biiodidrato di trimetilcrisanilina*. Sciolta che sia ed immergendovi seta o lana, ne rimangono tinte di arancio cupo, pendente al cremisi.

Si ottiene il *monoiodidrato*, $C^{20}H^{14}(CH^3)^3Az^3,HI$, versando ammoniaca fino a mutamento di colore al giallo chiaro, in soluzione acquosa bollente del biiodidrato; l'ammoniaca dev'essere in eccedenza. Il nuovo sale si depone per raffreddamento in aghetti di colore giallo non intenso. I due iodidrati, cui si aggiunge dapprima del nitrato di argento, indi dell'acido cloridrico, sono trasformati in *cloridrati*, e questi, quando si trattino col bicloruro di platino $PtCl^4$, forniscono un *cloroplatinato* in begli aghetti feltracei, della formola

$$C^{20}H^{14}(CH^3)^3Az^3,2HCl,PtCl^4.$$

Trimetilcrisanilina. — Per conseguire libera questa base si fa agire l'ossido di argento sopra uno dei iodidrati o dei cloridrati della stessa. È una pol-

16 DIC 1974

Digitized by Google

vere bruna, non cristallizzabile, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole.

Il *cloridrato* ed il *bromidrato* sono solubilissimi; il *nitrato* ed il *picrato* sono poco solubili, ma di bell'aspetto.

Etilcrisanilina. — Si può ottenere il *biiodidrato di trietilcrisanilina* procedendo come si disse pel derivato metilico corrispondente, tranne che si sostituisce all'alcole metilico l'alcole comune, all'ioduro di metile quello di etile. Ha per formola

$$C^{20}H^{14}(C^2H^5)^3Az^3,2HI.$$

Seccato nel vuoto contiene una molecola e mezzo di acqua; quando fu scaldato a 100° è anidro.

Si ha il *cloroplatinato*,

$$C^{20}H^{14}(C^2H^5)^3AzH^3,2HCl,PtCl^4,$$

che cristallizza in aghetti, e si conosce puranco il *monoiodidrato*, $C^{20}H^{14}(C^2H^5)^3,Az^3,HI$.

Crisanilina ed acido acetico. — Hoffmann fece scaldare crisanilina con anilina in eccedenza ed acido acetico; si svolse ammoniaca e si formò una soluzione bruna, la quale trattata con un alcali e privata dell'anilina eccedente col mezzo di una corrente di vapore d'acqua, produsse, con aggiungerle acido cloridrico, cristalli bruni, in forma di tavole quadrangolari, che poscia non sottomise all'analisi.

CRISANISICO ACIDO (*chim. gen.*). — Isomero del fenato di metilo trinitrato ed omologo dell'acido picrico. Ha per composizione $C^7H^5(AzO^2)^3O$ o, meglio, conforme alle analisi di Kellner e Beilstein, ed alle ultime ricerche di Salkowski $C^7H^5(AzO^2)^3$.

È ingenerato dall'azione dell'acido nitrico caldo e fumante sull'acido anisico, insieme col bi- e trinitroanisolo (Cahours).

Si prende una parte di acido anisico perfettamente secco e si fa bollire blandamente per mezz'ora a tre quarti d'ora ad un'ora con due parti e mezzo di acido nitrico fumante. Scorso il detto tempo, gli si aggiungono da 15 a 20 p. di acqua, con che si separa un olio giallo, il quale si rapprende in breve tempo in una massa solida di acido crisanisico con bi- e trinitroanisolo. Si riduce in polvere fina, si lava sopra un feltro con ammoniaca diluita con due o tre volte il volume d'acqua, finchè tutto l'acido sia disciolto; si svapora a rimanenza di un terzo il liquido ammoniacale, che nel raffreddare depone aghi bruni di crisoanisato di ammoniaca. Questo si fa ridisciogliere nell'acqua, e poi vi si versa dell'acido cloridrico, con che l'acido crisanisico si depone in fiocchi gialli, che si raccolgono su feltro, si lavano replicatamente con acqua fredda, si seccano spremendo tra carta bibula, e si ridisciolgono nell'alcole caldo: si depone in pagliuole per raffreddamento, che si raccolgono e si seccano.

L'acido crisanisico è in piccole tavole romboidali di colore giallo dorato, quasi insolubili nell'acqua fredda, poco solubili nella calda, d'onde cristallizza per raffreddamento. Si scioglie lievemente nell'alcole freddo, copiosamente nel caldo, tanto che nel raffreddare si rappiglia in massa solida. Si scioglie pure nell'etere, specialmente a caldo, e si depone in lamine brillanti per evaporazione. Scaldato cautamente si fonde, e raffreddando si solidifica cristallizzato; a calore più forte svolge vapori gialli, i quali si condensano in pagliuole cristalline, possedenti molto splendore. Facendolo bollire coll'acido nitrico, si converte in acido picrico; distillato con ipoclorito di calce ed acqua, ingenera cloropicrina; bollito colla potassa, forma una sostanza bruna.

Kellner e Beilstein prepararono l'acido crisanisico seguendo il metodo di Cahours e lo analizzarono; dall'analisi furono condotti ad attribuirgli un'altra formola, cioè $C^7H^5(AzO^2)^3$, nella quale si ha 1 atomo in meno di ossigeno. Sarebbe adunque isomero col trinitrotoluene.

Crisanisato di potassa, $C^7H^4K(AzO^2)^3O$, ovvero, stando a Kellner e Beilstein, $C^7H^4K(AzO^2)^3$. — Si ottiene saturando esattamente l'acido crisanisico colla potassa. È un sale solubilissimo, con che si distingue dal picrato di potassa, che è poco solubile.

Crisanisato di ammoniaca, $C^7H^4(AzH^4)(AzO^3)^3O$, ovvero $C^7H^4(AzH^4)(AzO^2)^3$. — Si scioglie nell'ammoniaca l'acido crisanisico, si concentra in bagno maria; per raffreddamento il sale si depone in piccoli aghi bruni molto splendenti, solubili nell'acqua fredda. Per la spontanea evaporazione della soluzione si ha in cristalli meglio definiti.

Il crisanisato di ammoniaca forma varii precipitati coi sali seguenti:

Sali di zinco: precipitato di colore giallo pallido.

Nitrato di cobalto: precipitato gelatinoso di un giallo verdiccio.

Nitrato di piombo: copioso precipitato di fiocchi di un giallo di cromo.

Sali ferrici: precipitato giallo pallido.

Sali rameici: precipitato gelatinoso di un giallo verdiccio.

Bicloruro di mercurio: fiocchi di un rosso giallicio, i quali non si manifestano nelle soluzioni diluite che dopo trascorso un certo tempo.

Crisanisato di argento, $C^7H^4Ag(AzO^2)^3O$, ovvero $C^7H^4Ag(AzO^2)^3$. — Col crisanisato di ammoniaca e il nitrato di argento si ottengono bei fiocchi gialli, i quali si lavano con acqua e si seccano nel vuoto.

Crisanisato di etile od etere crisanisico,

$C^2H^4(C^2H^5)(AzO^2)^3O$, ovvero $C^7H^4(C^2H^5)(AzO^2)^3$.

Si prepara saturando con gas acido cloridrico secco una soluzione alcolica di acido crisanisico, facendo bollire blandamente per qualche tempo, e poscia aggiungendo acqua. L'etere precipita; si raccoglie, si lava dapprima con acqua ammoniacale, indi con acqua pura; si ridisciolge nell'alcole bollente, e si lascia raffreddare la soluzione. Deponesi in lamine

Digitized by Google

cristalline e trasparenti, di uno splendido giallo dorato, e che si fondono circa a 100° c. È solubile assai poco nell'alcole freddo, meglio nel caldo e nell'etere comune caldo.

Acido crisanisico β. — Non è che una modificazione del precedente, e fu esaminato da Kellner e Beilstein. Si forma mentre si produce l'acido crisanisico precedente, e si depone dall'alcole in cristalli poco voluminosi. Coll'ammoniaca ingenera un sale di colore giallo, e non bruno come l'altro crisanisato di ammoniaca; è anche meno solubile nell'acqua. Decomponendone il sale di calce con acido nitrico o cloridrico, se ne ritrae acido crisanisico comune.

Acido ammidecrisanisico, $C^7H^5(AzO^2)^2AzH^2$ (Kellner e Beilstein). — S'ingenera dall'azione del solfidrato di ammoniaca sull'acido crisanisico sciolto nell'alcole. Dapprima si formano de' bei cristalli prismatici di colore rosso di granato, del sale ammoniacale, indi, decomponendolo con un acido, si ha l'acido ammidecrisanisico in forma di precipitato, che disciolto nell'acqua bollente si depone in cristalli rossi microscopici.

L'*ammidecrisanisato di ammoniaca*,

$$C^7H^4(AzH^4)(AzO^2)^2(AzH^2)+H^2O,$$

cristallizza nel sistema monoclino; i rapporti fra gli assi sono di 1,0730 : 1 : 1,1809; l'angolo degli assi obliqui è di 102° 28'. Forma varii precipitati colle soluzioni metalliche.

Acido azoammidecrisanisico, $C^7H^4Az^2(Az^2O)^2$. — L'acido precedente, sciolto nell'alcole, assorbe l'acido nitroso ed ingenera un composto giallo cristallino, solubile nell'alcole bollente, ed è l'acido azoammidecrisanisico. Dalla equazione seguente se ne scorge la genesi:

$$C^7H^5AzH^2(AzO^2)^2 + AzHO^2 = C^7H^4Az^2(AzO^2)^2 + 2H^2O.$$

Gli acidi non vi hanno azione nemmeno per bollitura. Si scioglie a caldo nell'ammoniaca, svolgendo azoto e formando una soluzione rossa, d'onde gli acidi precipitano un corpo giallo, cristallizzabile, solubile nell'alcole bollente, e lievemente nell'acqua pure bollente, che ha per formola $C^{14}H^{10}Az^2(AzO^2)^4O$, che scaldato cogli alcali non perde che la metà dell'azoto, onde può essere considerato come acido azoammidecrisanisico combinato con un corpo avente la composizione del binitranisolo:

$$C^{14}H^{10}Az^2(AzO^2)^4O = C^7H^4Az^2(AzO^2)^2 + C^7H^6(AzO^2)^2O.$$

Salkowsky in recentissime indagini sull'acido crisanisico confermò la formola attribuitagli da Kellner e Beilstein, cioè $C^7H^5Az^3O^6$, e lo considerò come l'acido ammidebinitrobenzoico $[C^6H^2(AzH^2)(AzO^2)^2,CO,OH]$, desumendolo da ciò: 1° che ridotto collo zinco e l'acido cloridrico fornisce un ammidederivato della formola $C^7H^9Az^3O^2$; 2° perchè dall'acido cloridrico a 200° cent. è convertito in acido triclorobenzoilo $C^7H^3Cl^3O^2$; 3° perchè dall'azione dell'acido nitroso sulla soluzione acquosa bollente si trasforma in dinitrossibenzoico $C^7H^4Az^2O^7$.

CRISANTEMO (*chim. gen.*). — Bangert analizzò le ceneri del *chrysanthemum segetum*; dalle piante fresche ritrasse 1,61 per 100 di ceneri, e dalle piante seccate a 100° c. ne ottenne 8,52. Da 100 parti di dette ceneri l'acqua sciolse 63,3 di sali solubili; 36,7 rimasero indisciolte.

L'analisi dimostrò che si componevano di:

Potassa	24,86
Soda	6,21
Calce	14,08
Magnesia	6,96
Manganese	traccie
Anidride solforica	5,12
» carbonica	12,36
» fosforica	6,16
Silice	4,68
Cloruro di sodio	16,10
Sabbia e carbone	3,06
	99,59

CRISATICO o CRISATRICO ACIDO (*chim. gen.*). — Nome dato da Mulder all'acido aloeretico di Schunck. Tuttavolta sussisterebbe qualche differenza fra l'acido crisatico e l'acido aloeretico (ambidue ottenuti a caldo per la soluzione dell'acido crisammico nella potassa), in quanto che, stando al Mulder, l'acido acetico nulla precipiterebbe dal liquido bruno alcalino, mentre, stando allo Schunck, vi indurrebbe un precipitato bruno.

CRISENE (*chim. gen.*). — Idrocarburo solido, che fu scoperto da Laurent insieme col *pirene*, altro idrocarburo analogo, fra i prodotti della distillazione secca dei corpi grassi, delle resine e del litantrace. Allorquando si ridistilla il catrame del litantrace, gli ultimi prodotti che passano, constano di una massa molle, gialla o rossigna, e di un olio denso, nel quale nuotano pagliuole cristalline; quello che si condensa nel collo della storta è *crisene* per la massima parte; quello che si raccoglie nel collettore è *pirene*. Si può separare i due idrocarburi, valendosi dell'etere, al quale effetto si prende la materia depostasi nel collo della storta, si trita coll'etere, che s'impadronisce del pirene e di altri prodotti eterogenei e lascia indisciolto il crisene in istato polveroso.

Quando sia puro è cristallino, inodoro, insipido, insolubile nell'acqua e nell'alcole e di un bel giallo schietto (Laurent), di un giallo pallido (Berthelot). Nell'etere si discioglie appena; nell'essenza di trementina bollente si discioglie un po' meglio; essa lo abbandona per raffreddamento in fiocchi gialli e cri-

Digitized by Google

stallini. Esposto al calore si fonde tra 230 e 235° (Laurent), a 200° (Berthelot), e nel raffreddare si rapprende in massa di un giallo più cupo del primitivo, composta di aghetti alquanto lamellari. A calore più forte, cioè al di sopra di 360°, distilla, alterandosi lievemente.

Berthelot lo ottenne tra i varii prodotti che risultano dalla decomposizione dei vapori di benzina o da quelli del difenile condotti in canna di porcellana tenuta al rosso vivo. Col mezzo dell'acido picrico si può riconoscere quando è misto coll'antracene (il *pirene* di Laurent), poichè facendo bollire i due idrocarburi con soluzione alcolica del detto acido, si depongono per raffreddamento due sorta di cristalli tra loro differenti, cioè degli aghi rossi di picrato di antracene e de' ciuffi gialli irti di aghetti, che sono di picrato di crisene.

Il crisene, stando al Berthelot, deriverebbe dalla condensazione di tre molecole di benzina da cui sarebbero sottratti sei atomi d'idrogeno:

$$3C^6H^6 - 6H = C^{18}H^{12},$$

ovvero dalla decomposizione del difenile in crisene e benzina:

$$\underbrace{3(C^6H^5,C^6H^5)}_{\text{difenile}} = \underbrace{3C^6H^6}_{\text{benzina}} + \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{crisene.}}$$

Berthelot fece notare che dal processo descritto di Laurent non si consegue il crisene puro, poichè, valendosi della reazione dell'acido picrico, potè verificare che dopo il trattamento coll'etere contiene sempre dell'antracene in abbondanza. I chimici avevano convenuto di dare il nome di crisene a parecchi idrocarburi che si ritraggono dalla distillazione di alcuni prodotti pirogenati, e verso la fine; ma Berthelot avverte che si tratta di più sostanze non molto diverse tra di loro per composizione, talvolta isomere, e non rappresentabili certamente dalla formola $C^{18}H^{12}$, poichè non sarebbe corrispondente al grado elevato in cui distillano, che sta al di sopra del punto di ebollizione del mercurio.

L'etilene reagisce al calore rosso sul crisene con formazione di benzina e di antracene:

$$\underbrace{C^2H^4}_{\text{etilene}} + \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{crisene}} = \underbrace{C^{14}H^{10}}_{\text{antracene}} + \underbrace{C^6H^6}_{\text{benzina.}}$$

L'idrogeno lo trasforma, pure al calore rosso, in difenile:

$$\underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{crisene}} + H^4 = \underbrace{C^{12}H^{10}}_{\text{difenile}} + \underbrace{C^6H^6}_{\text{benzina.}}$$

Liebermann studiò posteriormente, insieme con Graebe, una materia solida, di colore giallo cedrino, untuosa al tatto, fusibile verso 150°, derivante da una officina in cui si distilla il catrame fino ad incarbonimento del residuo. Sottoponendola alla distillazione a temperatura superiore al punto di ebollizione del mercurio, passò per intero, e si divise in idrocarburi facilmente solubili nella benzina e nel solfuro di carbonio, ed in altri poco solubili.

La parte meno solubile si fondeva a 230°, e conteneva particolarmente del crisene, coll'aspetto di una polvere di un giallo di solfo. Replicando le cristallizzazioni nella benzina, il colore andò sbiadendo senza perdersi per intero, e il punto di fusione salì, divenendo stabile fra 246 e 248°.

Per togliere il corpo giallo non bastano spremiture e lavacri, fa d'uopo si tratti a 240° coll'acido iodidrico o coll'alcole inacidito dall'acido nitrico.

Il crisene giallo, cioè con traccie del corpo colorante, è di qualche grado più sensibile del crisene scolorito, perchè, mentre quello si fonde, come dicemmo, tra 246-248°, il bianco diventa liquido a 250°.

Il crisene bianco è cristallizzato in laminette perlacee, corrisponde alla formola $C^{18}H^{12}$, è identico con quello già descritto da Williams, Galletty, Robiquet e Colin, Pelletier e Walter, Laurent, Berthelot; tranne che differisce dal crisene sintetico (ottenuto dai vapori di benzina), perchè questo si fonde a 200°.

Tra i carburi d'idrogeno conosciuti è il meno solubile nei varii solventi. L'acido solforico lo scioglie a caldo ingenerando de' solfacidi; l'acido picrico gli si combina formando il picrato di crisene; l'acido nitrico fumante vi reagisce sopra, dando origine al derivato $C^{18}Az^3(AzO^2)^4$; il bromo lo intacca con forza quando intervenga il solfuro di carbonio, con isvolgimento di gas bromidrico e formazione dei prodotti di sostituzione $C^{18}H^{10}Br^2$, $C^{18}H^9Br^3$, cristallizzabili dalla soluzione benzinica in magnifici aghi scoloriti.

L'alcole con un poco di acido nitrico fatto bollire sul crisene giallo lascia indisciolto del crisene bianco, e contiene disciolto del nitrocrisene

$$C^{18}H^{11}(AzO^2).$$

Picrato di crisene. — Il Liebermann gli attribuisce la formola $C^{18}H^{12},C^6H^3(AzO^2)^3O^3OH$, e lo descrive come formato di aghetti bruni. Stando al Berthelot, sarebbe in ciuffi gialli quando il crisene deriva dalla decomposizione della benzina, ed in cristalli di colore arancio bruno allorchè proviene dalla distillazione dell'antracene grezzo e trae seco in mescolanza del benzeritrene.

Il picrato di crisene è scomposto dall'alcole a freddo, e rimane inalterato coll'alcole saturo di acido picrico.

Nitrocrisene. — Prodotto nitrato che Laurent ottenne per mezzo dell'azione dell'acido nitrico concentrato e bollente sul crisene. È una polvere di colore rosso, inodora, insipida, insolubile assolutamente nell'acqua, solubile in tenuissima quantità nell'alcole e nell'etere, solubile a freddo nell'acido solforico concentrato, che ne rimane colorato in rosso bruno. La potassa caustica, sciolta nell'acqua, lo co-

Digitized by Google

lora di bruno e lo scioglie in parte; poscia neutralizzando l'alcali ne precipitano de' fiocchi bruni.

Scaldato il nitrocrisene, rapidamente, in cannello turato, si fonde e si scompone con iscoppio. La sua formola sarebbe $C^{18}H^{9}(AzO^{2})^{3}$.

Laurent avrebbe ottenuto un secondo prodotto, più nitrato ancora, facendo bollire per lungo tempo il crisene coll'acido nitrico. Dalle analisi che instituì nulla si potrebbe conchiudere, come pure è da sospettare che il nitrocrisene sia un misto di più nitroderivati, posto che il crisene, quale fu preparato da esso, si componesse di vero crisene e di antracene o pirene.

Crisochinone, $C^{18}H^{10}O^{2}$. — Liebermann preparò il chinone del crisene versando dell'acido acetico cristallizzabile sull'idrocarburo polverizzato (15 p. dell'acido per 1 p. dell'idrocarburo), scaldando fino a bollitura ed aggiungendovi 1 p. di acido cromico. L'acqua ne precipitò de' fiocchi di colore arancione, che furono lavati con acqua bollente e fatti cristallizzare più volte nella benzina e nell'acido acetico.

Il crisochinone cristallizza in begli aghi rossi, fusibili a circa 200°, e sublimabili con decomposizione parziale. È molto più solubile del crisene nell'alcole, nella benzina e nell'acido acetico. Scaldato a 200° con percloruro di fosforo, ingenera un derivato clorato, di colore rosso. È insolubile nella potassa. Si scioglie a freddo nell'acido solforico; tale soluzione è di un azzurro d'endaco, ed esposta all'aria si scolora a poco a poco, attirando l'umidità, mentre il crisochinone va deponendosi. A caldo l'acido solforico si tinge di rosso e produce solfacidi.

Scaldato al rosso il crisochinone con polvere di zinco, si decompone riproducendo del crisene. Bollendolo con zinco, pure in polvere, e potassa, dà una soluzione gialla, d'onde gli acidi precipitano del crisoidrochinone, che facilmente si riconverte in crisochinone. Il percloruro di fosforo dapprima lo aggredisce come agente clorurante, indi gli toglie ossigeno, sostituendo cloro, d'onde i derivati

$$C^{18}H^{8}Cl^{2}O^{2} \text{ e } C^{18}H^{8}Cl^{10}.$$

Coll'acido nitrico fumante ingenera $C^{18}H^{6}(AzO^{2})^{4}O^{2}$.

Ma l'acido cromico col crisene dà nascimento ad altri prodotti, oltre il crisochinone: spingendo l'azione ossidante più innanzi, se ne ha una sostanza gialla, e dell'acido ftalico come prodotto finale.

CRISINDINA (*chim. gen.*). — È un prodotto della decomposizione dell'acido crisammico operata col mezzo dell'ammoniaca.

CRISINICO ACIDO, $C^{22}H^{16}O^{6}$ (*chim. gen.*). — È una nuova materia colorante che Piccard estrasse dalle gemme del pioppo (*populus nigra* e *populus pyramidalis*), ove si riscontra accompagnata da salicina, da un olio volatile e da una materia resinosa.

Per ottenerla si esauriscono le gemme con alcole, si aggiunge del sottoacetato di piombo, si feltra, si fa precipitare col mezzo dell'idrogeno solforato il piombo disciolto, si feltra di nuovo e si svapora a secco, e si ripiglia con acqua affine di togliere la salicina. Nel residuo si contiene ancora un poco di materia resinosa; per separarnela si ridiscioglie nell'alcole, si tratta di nuovo con idrogeno solforato, si feltra e si lascia il liquido a sè. Scorso qualche tempo, si depone una polvere bianca, la quale dev'essere purificata mediante ripetute cristallizzazioni nell'alcole: è l'acido crisinico.

Se l'operazione fu condotta in maniera da preservarlo assolutamente dai vapori ammoniacali, è scolorito del tutto. Cristallizza in laminette fragili e sottili; è solubile nell'alcole bollente, meno nell'alcole freddo; si scioglie nell'etere e quasi nulla nell'acqua.

In contatto dell'acido solforico concentrato e degli alcali si scioglie in giallo elegante; la barite e la calce lo colorano in modo somigliante, ma vi è poco solubile; l'acido nitrico lo ingiallisce da principio, indi lo decompone. Precipita i sali di ferro in verde sporco; non ha reazione coll'acido acetico e coll'acido cloridrico, e neppure coll'acetato neutro di piombo; col basico dà un lieve precipitato solubile nell'acido acetico. Sciolto nell'alcole, e mescendovi ipoclorito di calce, si fa giallo a freddo e rosso a caldo.

L'acido crisinico quando è cristallizzato non contiene acqua di cristallizzazione. Scaldandolo, sostiene la temperatura di 200° senza scomporsi; spingendo il calore più in alto si sublima parzialmente in aghetti sottili. Dall'analisi Piccard ne dedusse la formola $C^{22}H^{16}O^{6}$.

Si combina colle basi e dà nascimento a sali definiti.

Il *crisinato di potassa* cristallizza in aghetti fini.

Il *crisinato di ammoniaca* si ottiene in masse sferiche, ponendo a svaporare spontaneamente una soluzione di acido crisinico nell'ammoniaca.

Il *crisinato di barita*, $C^{22}H^{14}\overset{''}{Ba}O^{6}$, si prepara aggiungendo una soluzione alcolica bollente di acido crisinico nell'acqua di barita, che dev'essere in eccedenza. Si depone per raffreddamento in polvere gialla.

L'acido crisinico ha una certa somiglianza coll'acido vulpico di Bolley, ma ne differisce per varie proprietà, tra le quali è notabile questa, che l'acido vulpico si fonde a 110° e comincia a sublimarsi già a 120°.

Hallwachs estrasse, tempo fa, dalle gemme del pioppo una materia colorante analoga all'acido crisinico, ma che ne differisce per essere solubile nell'acqua bollente, e per contenere il carbonio in proporzione maggiore tra i suoi componenti.

CRISOARMINA (*chim. gen.*). — È la nitroarmalina. Vedi vol. II, p. 508.

Digitized by Google

CRISOBERILLO (sin. *Cimofane*, *Alessandrite*) (*chim. min.*). — Alluminato di glucina, i cui cristalli, trimetrici e generalmente multipli per geminazione, si adoprano come gemme, se di perfetta limpidezza, di pura colorazione e di appariscente dicroismo. Il colore ne è verde o giallo verdastro; nella massa trasparente vedesi bene spesso ondeggiare una luce azzurra o bluastra, appunto dovuta al citato dicroismo.

Durezza = 8,5. Peso specifico = 3,5...3,84. Al cannello non si altera da solo; col borace fonde con grandissima difficoltà. Non è attaccato dagli acidi.

I. *Varietà del Brasile*, Analisi di Avdejef. II. *Varietà dell'Ural*, analisi dello stesso. III. *Varietà di Haddam*, analisi di Damour.

	I.	II.	III.
Al^2O^3 . . .	78,10	78,92	76,02
BeO	17,94	18,02	18,41
FeO	4,47	3,12	—
Cr^2O^3 . . .	—	0,36	—
CuO,PbO . .	—	0,29	—
Fe^2O^3 . . .	—	—	4,51
Quarzo . . .	—	—	0,49
	100,51	100,71	99,43

Si trova al Brasile ed al Ceylan, fluitato nei depositi di alluvione; nelle roccie cristalline feldispatiche del distretto di Orenberg (Urali), e di Haddam (Connecticut). Ebelmen, Caron e Deville riprodussero artificialmente i cristalli di crisoberillo.

CRISOCOLLA (sin. *Verde montano*, *Verde di rame*, *Rame idrosiliceo*, *Somervillite*, *Dillemburgite*, *Asperolite*) (*chim. min.*). — Si diede il nome di *crisocolla* a varie sostanze, fra le quali la malachite ed il borace. Meglio appartiene ad un silicato idrato di rame, da cui non ebbesi ancora indizio di determinata cristallizzazione, quindi amorfo, concrezionato, botrioidale o terroso. Il colore ne è verde o bluastro, talvolta decisamente azzurro o celeste; quando per altro il minerale è impuro diviene bruno e nero. Le masse più omogenee di crisocolla sono translucide sugli spigoli, hanno durezza = 4, peso specifico = 2...2,23.

La composizione ne è sommamente variabile, come risulta da numerosissime analisi. Scegliamo alcune di queste che si riferiscono a varietà ben distinte, di differenti località.

I. *Varietà di Bogoslowsk*, analisi di Kobell. II. *Varietà di Somerville*, *S. U.*, analisi di Berthier. III. *Varietà di Arendal*, *Norvegia*, analisi di Scheerer. IV. *Varietà di Coquimbo*, analisi di Field. V. *Varietà di Jurynsk*, *bruna*, analisi di Kobell. VI. *Varietà del Chilì*, nera, analisi di Domeyko.

	I.	II.		III.	IV.	V.	VI.
SiO^2	36,54	35,4		35,14	28,21	9,66	15,00
CuO	40,00	35,1		43,07	39,50	13,00	26,33
H^2O	20,20	28,5		20,36	24,52	18,00	15,02
Fe^2O^3	1,00	—	Al^2O^3 / K^2O	1,09	2,80	59,00	3,05
Al^2O^3	—	—		—	4,97	—	—
MnO^2	—	—		—	—	—	39,80
Ganga	2,10	1,0		—	—	—	—
	99,84	100,0		99,66	100,00	99,66	99,20

Nel tubo chiuso annerisce e svolge acqua. Al cannello decrepita, e colora la fiamma in verde smeraldo; è infusibile. Con i fondenti dà le reazioni del rame, e colla soda un globulo di rame metallico. Attaccata dagli acidi lascia deporre silice gelatinosa.

Accompagna generalmente i filoni di minerali ramiferi. Belli esemplari se ne derivano dalle miniere della Cornovaglia, del Banato, dell'Ungheria, della Turingia, del Tirolo, del Chilì, della N. Jersey e del Connecticut.

CRISOFANE, $C^{16}H^{18}O^8$ (*chim. gen.*). — Sostanza amara che fu trovata da Kubly nell'estratto acquoso di rabarbaro, insieme con una specie di tannino, con acido reico, colla reoretina e con zucchero ed una sostanza neutra cristallizzabile.

Si tratta con acetato di piombo l'estratto acquoso, si feltra, se ne separa il piombo disciolto vi valendosi dell'idrogeno solforato, si concentra il feltrato, si ripiglia con alcole, in cui non si scioglie la sostanza neutra e cristallizzabile, ma si scioglie il crisofane.

Questo è di sapore amaro; si scioglie nell'acqua e nell'alcole, ma non nell'etere. Quando è sciolto riduce i sali di argento, ma non le soluzioni alcaline di ossido di rame, di cui anzi impedisce la precipitazione; coll'acetato di piombo forma un precipitato fusibile a 145° (?).

Dagli acidi è sdoppiato in zucchero ed in acido crisofanico, che si depone in fiocchi gialli, ma può cristallizzare dalla sua soluzione alcolica:

$$\underbrace{C^{16}H^{18}O^8}_{\text{crisofane}} + H^2O = \underbrace{C^{10}H^8O^3}_{\text{ac. crisofanico}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{glucoso.}}$$

Digitized by Google

CRISOFANICO ACIDO, $C^{40}H^{8}O^{3}$ (*chim. gen.*). — Ebbe varii nomi, e fu detto *crisofane*, *acido rabarbarico*, *rabarbarina*, *giallo di rabarbaro*, *reina*, *acido reico*, *reumina*, *raponticina*, *rumicina*.

È la principale materia colorante del rabarbaro, e della *parmelia parietina*, o lichene dei muri. Fu ottenuto per la prima volta, ma in istato d'impurità, da Herberger, Dulk e Brandes; poscia in istato puro da Rochleder e da Heldt, che lo estrassero dalla *parmelia* e lo analizzarono, non che da Döpping e Schlossberger, da De la Rue e Müller, e da Thann, che lo ricavarono dal rabarbaro.

Preparazione dalla parmelia parietaria. — Si fa digerire il lichene disseccato in soluzione alcolica di potassa o di ammoniaca a freddo; si feltra l'infuso, che è di un rosso scuro, e si mesce con acido acetico; si raccoglie il precipitato giallo, fioccoso e pultaceo che si depone, si lava e si ridiscioglie nella potassa alcolica. Con ciò rimane indisciolta una certa proporzione di resina. Si neutralizza con acido cloridrico il liquido alcalino, con che si ottiene un nuovo precipitato; questo si lava con acqua, si secca e si ridiscioglie in tenue quantità di alcole assoluto. Dalla nuova soluzione l'acido crisofanico si depone cristallizzato.

Preparazione dal rabarbaro. — Dulk si valse dell'ammoniaca caustica direttamente sulla radice; fece digerire l'estratto ammoniacale con carbonato di barita, e precipitò con acido idrofluosilicico la barita discioltasi. Feltrò, svaporò il liquido a secco e lo riprese con alcole ed ammoniaca. Svaporò di nuovo; trattò il residuo con ammoniaca diluita e precipitò col sottoacetato di piombo, che stemperò nell'alcole e decompose coll'acido solfidrico. Dal liquido alcolico l'acido crisofanico si depose cristallizzato.

Schlossberger e Döpping esaurirono il rabarbaro in polvere con alcole di 80° c.; svaporarono; ridisciolsero in un poco d'alcole; gli aggiunsero dell'etere affine di precipitarne le materie resinose; svaporarono la soluzione feltrata fino al punto di cristallizzazione; purificarono in ultimo l'acido crisofanico con replicate cristallizzazioni nell'alcole assoluto. De la Rue e Müller preferirono di valersi della benzina o degli idrocarburi leggieri del petrolio di Burmese, poichè sciolgono facilmente l'acido crisofanico senza che s'impadroniscano degli altri costituenti del rabarbaro. Acciaccarono la radice, la fecero macerare dapprima nell'acqua che porta via il 50 per 100 delle materie solubili, poi la seccarono e la trattarono colla benzina in apparecchio di spostamento. La parte maggiore della benzina si distilla, ed il residuo, che diventa quasi solido nel raffreddare, si spreme fra carta bibula, che s'imbeve dell'acqua madre contenente l'*eritroretina* ed una sostanza grassa. L'acido crisofanico grezzo così ottenuto dev'essere ridisciolto nella benzina calda, la quale lascia indisciolta una sostanza di un giallo rossiccio od *emodina*, di cui altra parte si depone nel raffreddare del liquido. L'acido crisofanico, che poscia cristallizza, vuole essere purificato in ultimo facendolo ricristallizzare dall'acido acetico, dall'alcole amilico o dall'alcole comune.

Il rabarbaro che rimane nelle farmacie dalla preparazione della tintura alcolica può essere pure adoperato per l'estrazione dell'acido crisofanico, dacchè ne contiene circa 2,6 per 100; essendo detto acido poco solubile nell'alcole debole, non ne passa che una scarsa quantità in quello che si usa per ottenere la tintura. Similmente quella posatura resinosa e bruna che si forma nella tintura suddetta col tempo può fornire acido crisofanico, purchè si tratti come notammo, contenendone in certa copia.

Thann lo ottenne dalla radice del *rumex acutifolia* mediante l'etere. Distillò l'estratto etereo per ricuperare il solvente; lavò con un poco di etere la materia di un giallo bruno che si depone per raffreddamento; la seccò fra doppii di carta bibula; replicò la soluzione e la precipitazione più volte; purificò il prodotto con ammoniaca alcolica e con acido acetico; lo ridisciolse nell'alcole d'onde cristallizzasse, indi nell'etere, che pose a svaporare lentamente.

Proprietà. — L'acido crisofanico cristallizza dalla benzina in tavole esagonali appartenenti al sistema monoclinico, di colore giallo pallido o giallo arancione; dall'alcole comune, dall'alcole amilico, dall'acido acetico monidrato, in cristalli laminari, aggregati come ciuffi di muschio. Si scioglie scarsamente nell'acqua fredda; in 224 di alcole bollente di 86° centesimali; in 1226 p. dello stesso alcole a 30° c. È solubile eziandio nell'etere, nell'essenza di trementina, nell'olio leggiero di catrame, nella benzina ed in altri idrocarburi. Scaldandolo si fonde a 162° senza che si scomponga, e nel raffreddare si rappiglia con forme cristalline.

Circa alla formola con cui rappresentarlo, variano le opinioni dei chimici, non essendo concordi le analisi fattene da Rochleder ed Heldt, da Schlossberger e Döpping, da De la Rue e Müller e da Thann.

Le analisi di Thann (C = 69,62; H = 4,39) condurrebbero a $C^{17}H^{10}O^{3}$; quelle degli altri chimici nominati (C = 68,12; 68,03; 68,12; 68,76; 68,76: H = 4,54; 4,57; 4,59; 4,25; 4,39) rispondono meglio a $C^{40}H^{8}O^{3}$, formola che è più comunemente adottata, e che fu primamente proposta da Pilz nel 1862. Pilz per riuscire ad ottenere un prodotto puro, tale cioè da stabilirne la composizione, scaldò entro storta a reflusso dell'acido crisofanico grezzo con cloroacetile finchè si fosse disciolto. Si svolse dell'acido cloridrico, e si formò l'*acido crisofanico acetilato*. Tenendo il liquido a 40°, e facendovi gorgogliare del gas acido carbonico finchè fosse espulso

il cloruro di metile eccedente, rimase una materia che si divise pel contatto dell'etere in una resina bruna solubile, ed in un corpo giallo poco solubile, che fu lavato con etere, indi sciolto in altro etere adoperato in quantità sufficiente. Rimase indisciolta una materia peciosa; e la soluzione eterea, di un bel giallo, posta a svaporare spontaneamente fornì dei bei cristalli gialli di acido crisofanico acetilato, solubili nell'alcole diluito, in cui col tempo si sdoppiarono in acido acetico ed in acido crisofanico.

Essendo i prodotti resinosi insolubili nell'alcole debole, questo solvente è opportuno per la purificazione del detto acido acetilato, a cui Pilz attribuì la formola $C^{37}H^{22}O^{9}$.

Quando si sottopone l'acido crisofanico alla distillazione secca si sublima in parte, ed in parte incarbonisce. Non reagisce coll'acido nitrico diluito, neppure a caldo, ma coll'acido concentrato si converte in una sostanza rossa. Si scioglie inalterato e colorando in rosso nell'acido solforico concentrato, d'onde l'acqua lo riprecipita; si scioglie pure in porpora negli alcali, e tale reazione è sì squisita, che l'acido crisofanico può adoperarsi per isvelare traccie di sostanza alcalina. La soluzione potassica può essere concentrata a secco senza che succeda scomposizione; se non che ad un dato punto della concentrazione si depongono fiocchi azzurri o violacei, i quali sono solubili in rosso nell'acqua e nell'alcole. Se la soluzione nella potassa di mediocre concentrazione, insieme col precipitato fioccoso, sia commista con zucchero d'uva, e tenuta in vaso chiuso, purchè l'alcali ecceda, essa muta dal porpora ad un giallo bruno, ma esponendola all'aria ripiglia il colore di prima e ricompare il precipitato.

Quando si fonde l'acido crisofanico coll'idrato di potassio non succede decomposizione in sul principio, ma se mantengasi e si cresca la temperatura, la materia fusa inazzurrisce e si decompone svolgendo odore simile a quello dell'alcole ottilico.

Colla barita e coll'ossido di piombo ingenera dei composti instabili, e basta l'acido carbonico dell'aria per decomporli. In soluzione alcolica produce, col sottoacetato di piombo sciolto eziandio nell'alcole, un precipitato bianco che si ridiscioglie quando si fa bollire coll'acqua, e fornisce de' fiocchi di colore cremisi insolubili. Non precipita coll'acetato neutro di piombo.

In soluzione ammoniacale forma un precipitato lilla col detto acetato neutro; coll'allume dà un precipitato di un bel rosso.

Quando si fa agire col cloruro di metile dà origine al derivato $C^{30}H^{10}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{5}$.

CRISOGENO (*chim. gen.*). — Idrocarburo solido di colore giallo arancione, capace di trasfondere la propria tinta ad una quantità considerevole di altri idrocarburi incolori, che fu scoperto da Fritzsche in quelle parti solide del catrame di litantrace, a cui fu dato il nome di *paranaftalina*, ed in cui si contiene eziandio l'*antracene* di Anderson.

Per separarlo dagli altri prodotti a cui è frammischiato, si fa disciogliere negli oli leggieri del catrame, da cui si depone cristallizzato, replicando le ridissoluzioni e le cristallizzazioni più volte, e lavando per ogni volta il prodotto cristallizzato tanto coll'alcole quanto coll'etere, dacchè il crisogeno vi è poco solubile. La benzina stessa ne scioglie in tenue proporzione, dacchè non ne riceve che $^{1}/_{300}$ quando è bollente, e $^{1}/_{2500}$ a freddo.

Il crisogeno, separato dagli altri carburi e fatto sciogliere a caldo nella detta benzina, non si depone in cristalli regolari; dalla soluzione nell'alcole bollente si depone in laminette più tenui che non dall'altro solvente, ma di forme più precise, e che appaiono tavole romboidali, associate fra di loro come i cristalli del sale ammoniaco. Quando sono sottilissime paiono di colore roseo, con riflessi di un verde dorato allorchè siano nuotanti nel liquido.

Il crisogeno, quale fu preparato da Fritzsche, contiene da 94,31 a 94,97 di carbonio e da 5,69 a 4,70 d'idrogeno. Esposto al calore, si fonde fra 280 e 290°, e comincia ad imbrunire ed a sublimare; la parte sublimata è decomposta in parte. L'acido solforico lo discioglie senza che lo alteri notevolmente; e l'acqua ne lo riprecipita in fiocchi rossi, che si possono ottenere cristallizzati, valendosi della benzina bollente. L'acido nitrico lo aggredisce con vivacità e ne produce una massa cristallina, la quale non fu studiata. L'acido acetico cristallizzabile ne scioglie $^{1}/_{1000}$ a temperatura comune, ed $^{1}/_{2000}$ a quella della ebollizione.

La sua soluzione e gl'idrocarburi che da esso ricevono il coloramento, quando si espongono alla luce vanno decolorandosi. Allorchè si scioglie nella benzina un idrocarburo colorato dal crisogeno, e si espone alla luce, aggiungendo nuovo crisogeno di mano in mano che la decolorazione procede innanzi, dal liquido si depongono aghetti incolori, i quali corrispondono ad una modificazione isomerica dello stesso crisogeno, poichè non si hanno che a fondere per riaverlo colle sue qualità primitive. Può combinarsi con un prodotto nitrato, derivante dall'idrocarburo $C^{28}H^{10}$, formando un composto definito e cristallizzato.

Come proprietà caratteristica si considera quella di comunicare un bel giallo agl'idrocarburi incolori cui sia mescolato, bastandone 1 per 1000. Una parte di esso mista con 3000 parti di naftalina, le trasfonde un giallo manifestissimo. Gl'idrocarburi solidi colorati che si ritraggono dalla distillazione del litantrace non sono da confondere col *crisene*, corpo che fu descritto da Laurent, e che è di un giallo puro, senza cadere nell'arancio o nel verde.

Digitized by Google

CRISOIDINA, $C^7H^{22}O^{12}$? (*chim. gen.*). — Materia colorante gialla che fu estratta in tenuissima quantità dalle bacche degli asparagi.

CRISOLEPICO ACIDO (*chim. gen.*). — Uno dei nomi dell'acido picrico.

CRISOLITO (*chim. min.*). — Varietà di peridoto (olivina), adoprata come gemma per la sua limpidezza, la bella colorazione verde o giallo-verdastra con riflessi dorati, e la sua attitudine al polimento. Proviene dall'Oriente e dal Brasile, ma non è ben noto il suo giacimento. La seguente analisi si riferisce alla varietà orientale, e fu condotta dallo Stromeyer:

SiO^2	39,73
MgO	50,13
FeO	9,19
MnO	0,08
NiO	0,32
Al^2O^3	0,22
	99,67

CRISOPICRINA, $C^{13}H^{14}O^5$ (*chim. gen*). — Sostanza colorante ben definita, che fu estratta da parecchi licheni, dalla *cetraria vulpina* od *evernia vulpina* o *lichen vulpinus* di Linneo, e dalla *parmelia parietina*. Ebbe da principio il nome di *vulpulina* da Robert, che l'ottenne in istato impuro dai licheni di Norvegia; poscia fu detta *acido vulpico* da Strecker e Möller, che la prepararono pura dagli stessi licheni di Norvegia, e *crisopicrina* da Stein, che la ricavò dalla parmelia. Bolley e Kinkelin dimostrarono che la crisopicrina e l'acido vulpico sono una sola e identica materia, e Stein confermò dal proprio lato tale osservazione.

Tra i due nomi, nelle Opere sulle materie coloranti, si dà preferenza a quello di crisopicrina, e perciò la descriveremo sotto questa denominazione.

Strecker e Möller la estrassero dalla *cetraria vulpina* della Norvegia facendo macerare per sei ore il lichene con 20 parti di acqua tepida ed un poco di acqua di calce, e poi feltrando; ripigliando il residuo con altre 10 p. di acqua calda; unendo i due estratti acquosi; saturandoli con acido cloridrico in lieve eccedenza; raccogliendo il precipitato giallo e fioccoso che si depone, che purificarono dalla clorofilla e da una materia resinosa col mezzo di replicata cristallizzazione nell'alcole bollente o nell'etere. Da 100 p. di lichene ottennero 12 p. di crisopicrina od acido vulpico.

Bolley e Kinkelin, valendosi dello stesso processo, la prepararono dal detto lichene, che cresce copiosamente nelle Alpi elvetiche, e principalmente in quelle del Vallese e dei Grigioni.

Stein per estrarla dalla *parmelia parietina* si giovò del solfuro di carbonio, dacchè esso la discioglie quasi sola, senza toccare agli altri componenti del lichene.

La crisopicrina od acido vulpico si separa dalla soluzione eterea per raffreddamento in aghetti gialli e trasparenti; per lenta evaporazione è in cristalli monoclini, ben definiti, trasparenti, di colore non molto diverso da quello del solfo rombico (Strecker e Möller). I suoi cristalli appartengono o al tipo rombico od a quello del prisma di base quadrata, ed hanno il colore del bicromato di potassa (Stein). Per evaporazione lenta dalla soluzione alcolica Born di Francoforte l'ebbe in cristalli di grossezza discreta, coll'aspetto di ottaedri rombici, somiglianti al solfo che cristallizza da una soluzione di solfuro di carbonio; tuttavia esaminandoli attentamente si conobbe che non sono veri ottaedri, e che appartengono al sistema clinorombico (Bolley e Kinkelin).

Si fonde a temperatura di circa 100° c., e si solidifica con forma cristallina nel raffreddare; scaldando più forte si scompone lasciando un po' di carbone e svolgendo un fumo giallo, che si condensa parte in goccioline gialle e parte in polvere gialla (Strecker e Möller). Comincia a fondersi a 105°, e la fusione è perfetta a 140°; scaldando più forte si sublima parzialmente in aghi lunghi (Stein). Si fonde a 110°, ed a 120° si sublima in piccole pagliuole gialle.

È pochissimo solubile nell'acqua, perfino nella bollente; si scioglie con difficoltà nell'alcole assoluto bollente, d'onde si depone in parte nel raffreddare. Nell'alcole di 90° centes., a 17° si scioglie per 1 p. in 588, e quando sia bollente in 88,3; dopo il raffreddamento ne rimane disciolta 1 p. per 286 di alcole. È solubile più facilmente nell'etere e più copiosamente nel cloroformio. Umettata con alcole manifesta sapore amaro molto intenso.

Si scioglie negli alcali in giallo d'oro, e tale colorazione non si altera stando all'aria; si scioglie pure nell'acido solforico concentrato in rosso cupo senza che soffra alterazione manifesta, quando si eviti l'inalzamento della temperatura. In soluzione alcolica non precipita coi sali di rame nè coll'acetato neutro di piombo; precipita in giallo col sottoacetato; col percloruro di ferro piglia un giallo più cupo senza precipitare; non riduce i sali rameici. Queste reazioni appartengono alla crisopicrina estratta dalla *parmelia parietina*; quanto all'acido vulpico o crisopicrina della *cetraria vulpina*, differisce solo in ciò, che passa al verde col percloruro di ferro, e che diventa rosso in contatto dell'acido solforico, poi vi si scioglie in rosso bruno, e l'acqua ne impallidisce la tinta fino al giallo pallido.

Quando si fa bollire la crisopicrina della *parmelia* coll'ipoclorito di calce, se ne ritrae il 10 per 100 di un olio volatile possedente l'odore delle mandorle amare, ed una materia resinosa, amorfa, di un bel

Digitized by Google

rosso, facilmente solubile nell'alcole e nell'etere (Stein). Kinkelin ottenne uguali prodotti colla crisopicrina della *cetraria*, tranne che la resina si disciolse difficilmente nell'alcole e nell'etere.

Stein osservò eziandio che tra la crisopicrina e l'acido cromico, scaldando in cannelli suggellati, si riesce a quei prodotti che si ottengono coll'ipoclorito di calce.

In soluzione alcalina è scolorata a poco a poco dall'amalgama di sodio; dal liquido si può indi precipitare una materia di un giallo verdognolo, la quale in soluzione alcolica si tinge di azzurro col percloruro di ferro, e che sembra possedere le proprietà di un tannino.

Strecker e Möller facendo bollire con un eccesso di potassa caustica e liquida del peso specifico di 1,05 a 1,10 l'acido vulpico o crisopicrina della cetraria, ne ottennero tre prodotti: anidride carbonica, alcole metilico ed acido ossatolilico:

$$\underbrace{C^{19}H^{14}O^5}_{\text{crisopicrina}} + 3H^2O = \underbrace{C^{16}H^{16}O^3}_{\text{ac. ossatolilico}} + 2CO^2 + \underbrace{CH^4O}_{\text{alcole metilico.}}$$

Operando con acqua di barita, la scomposizione si compie ingenerando altri prodotti:

$$\underbrace{C^{19}H^{14}O^5}_{\text{crisopicrina}} + 4H^2O = \underbrace{2C^8H^8O^2}_{\text{acido alfatoluico}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{acido ossalico}} + \underbrace{CH^4O}_{\text{alcole metilico.}}$$

Questi sdoppiamenti furono eziandio verificati da Stein per la crisopicrina della *parmelia*.

La crisopicrina si comporta come un acido, onde rimane giustificato il nome di acido vulpico datole da Strecker e Möller. È monobasica; i suoi sali alcalini e terroso-alcalini sono solubili nell'acqua, e si ottengono facilmente colla detta sostanza, l'acqua, e la base o caustica o carbonata.

Crisopicrinato di potassa (*vulpato di potassa*), $C^{19}H^{13}KO^5,H^2O$. — Stein lo preparò sciogliendo la crisopicrina nella soluzione alcolica di potassa. È in aghi di un colore giallo chiaro, non molto solubili nell'acqua e nell'alcole.

Crisopicrinato di ammoniaca (*vulpato di ammoniaca*), $C^{19}H^{13}(AzH^4)O^5,H^2O$. — È in cristalli gialli, solubili nell'acqua e nell'alcole, che perdono acqua ed ammoniaca per iscaldamento, ed in allora sono imperfettamente solubili nell'acqua.

Crisopicrinato di barita (*vulpato di barita*), $(C^{19}H^{13}O^5)^2\overset{\prime\prime}{Ba},2H^2O$. — Si ottiene facendo bollire la crisopicrina con acqua e carbonato di barita; si feltra, e dalla soluzione calda il sale cristallizza in aghetti di un giallo chiaro. Facendoli ricristallizzare dall'alcole, si depone in aghi di un giallo aranciato, contenenti quantità diverse di acqua.

Crisopicrinato di argento (*vulpato di argento*), $C^{19}H^{13}AgO^5$. — Precipitato giallo, facilmente decomponibile, solubile nell'ammoniaca, solubile con decomposizione parziale nell'acqua bollente, e che scaldato a 100° annerisce, ma senza mutare di peso.

Bolley fece diverse prove per applicare la crisopicrina nella tintura, ma non vi riuscì, essendo di ostacolo la insolubilità della sostanza nell'acqua, e dovendosi far uso di soluzioni alcaline, con che il colore non riesce saturo abbastanza e di toni non eleganti, ma piuttosto ordinarii.

CRISORAMNINA (*chim. gen.*). — Sostanza gialla e cristallina contenuta nei grani di Avignone, grani di Persia (frutto del *rhamnus amygdalinus*) e da altri ramni, specialmente nei frutti immaturi. Kane ne la estrasse facilmente, valendosi dell'etere, in cui è solubile facilmente. È quasi insolubile nell'acqua fredda, solubile nell'alcole; per bollitura nell'alcole o nell'acqua si scompone, ingenerando un'altra materia colorante, la *xantoramnina*. Ne sarà discorso in RAMNINA ed in RAMNEGINA.

CRISORATINA (*chim. gen.*). — Sostanza resinosa gialla, che fu estratta dalle foglie e dai follicoli di sena da Bley e Diessel. Se ne fa l'estratto acquoso, si svapora, si tratta il residuo con alcole, si feltra, si svapora la soluzione alcolica, si ridiscioglie il nuovo residuo nell'etere e si svapora di nuovo. Pare che sia una mescolanza di più sostanze, tra cui probabilmente l'acido crisofanico od altro acido somigliante.

CRISOTOLUIDINA (*chim. gen.*). — Girard e De Laire estrassero dai residui del rosso di anilina tre basi colorate, la *malvanilina*, la *violanilina* ed una terza cui diedero nome di *crisotoluidina*, la cui genesi deriverebbe da tre molecole condensate di toluidina:

$$\underbrace{3C^7H^7Az}_{\text{toluidina}} = \underbrace{C^{21}H^{21}Az^3}_{\text{crisotoluidina.}}$$

La crisotoluidina si riscontra tra i prodotti di purificazione della *malvanilina* (*vedi*), ma può ottenersi direttamente facendo reagire il sesquicloruro di carbonio sulla toluidina cristallizzata, ovvero sopra un'anilina, il cui punto di bollitura si comprenda tra 195 e 205°.

Poco ci è noto in proposito di questa base; si sa che tinge in un bel giallo le fibre animali ed animalizzate, che trattata cogl'idruri di etilo o di metilo fornisce materie coloranti di un arancione aurora; fatta reagire coll'anilina, ingenera dei prodotti di varie cadenze al bruno detto di marrone.

Hoffmann è d'avviso che la crisotoluidina sia identica colla crisanilina.

CRISTA MARINA, ERBACALI, CHRITHUM MARITIMUM (*chim. gen.*). — Pianta della famiglia delle ombrellifere, la quale cresce copiosamente sulle roccie bagnate dalle acque del mare. Le sue radici,

Digitized by Google

allorchè si abbattono in qualche spaccatura in cui la roccia sia in istato di decomposizione, vi si profondano, ed alimentandosi del detrito minerale, vi si sviluppano sì straordinariamente, da raggiungere la lunghezza di 4 a 5 metri.

Tutte le parti della pianta sono aromatiche, ed è molto cercata dai confettieri, che ne preparano un aceto graditissimo; ma in ispecie è nel frutto che si accoglie l'olio essenziale da cui le deriva l'aroma.

La stagione più opportuna per estrarne l'essenza è dal 10 settembre al 15 ottobre, poichè in quel tempo i frutti raggiunsero il massimo del loro sviluppo, onde ne forniscono da 15 a 16 gr. per chil. Se poi si volessero conservare per ritrarne l'essenza in altro tempo, si dovrà aspettare che siano divenuti secchi sulla pianta, e raccoglierli nella fine dell'ottobre, dacchè, raccolti freschi, non si riesce a disseccarli che difficilmente, e forse ciò succede per la copia di cloruro di calcio contenuto nel loro pericarpio.

La preparazione dell'essenza si fa nel modo consueto, cioè per distillazione in alambicco con acqua, e consta di due olii volatili diversi, uno dei quali è più abbondante ed ha un peso specifico superiore a quello dell'acqua; di modo che si raccoglie a poco a poco sul fondo del recipiente fiorentino, al di sotto dell'acqua, che rimane sempre lattiginosa. L'altro galleggia sull'acqua, ed è incoloro o lievemente verdognolo; limpido, mobile quando sia di preparazione recente, di odore soave, uguale a quello della pianta, di sapore acre ed aromatico, somigliante a quello del frutto. Distillata da sola passa tra 175 e 178°, e appare incolora, dell'odore e sapore appartenenti all'essenza grezza, di un peso specifico di 0,980 a 13° c.

L'essenza leggiera, stando all'aria, ne assorbe lentamente l'ossigeno, col quale si combina, perdendo la fluidità, diventando opalina e più pesante dell'acqua. Ma non pertanto, ossigenandosi non perde nè la soavità dell'odore, nè lo speciale sapore che possiede quando è recente.

Distillata di fresco e disidratata, indi esposta in mescolanza frigorifera di — 12° c., rimane limpida e liquida; ma se invecchiata, a 0° s'intorbida, ed a — 12° depone aghetti splendenti, che si ridisciolgono e l'essenza torna limpida collo scaldamento.

L'opacità che acquista a 0° e la formazione dei cristalli a temperatura più bassa derivano dall'ingenerarsi di un acido, l'acido critmico, il quale è solubilissimo nell'essenza d'onde prese origine, a temperatura ordinaria.

Sebbene l'essenza sia insolubile nell'acqua, nondimeno le trasfonde la propria fragranza; è solubile nell'alcole, d'onde è precipitata dall'acqua; solubilissima nell'etere. È infiammabile, e arde con fiamma fuliginosa.

Sottoposta all'azione del cloro gasoso e secco, si imbruna molto intensamente, indi svolge calore e sviluppa acido cloridrico in abbondanza; e, questo cessando, si ha un prodotto bianco verdastro, che si scalda in bagno di sabbia, per iscacciare l'eccedenza del cloro. Dopo ciò il prodotto rimane di un bianco latteo, sciloppose, di odore particolare non isgradevole, insolubile nell'acqua e più pesante di essa, solubile nell'alcole e nell'etere, volatile con vapore infiammabile. Scaldandolo forte si scompone in acido critmico che si sublima, ed in una materia carbonosa; stando all'aria umida si decompone, e specialmente a 15° c., in acido critmico ed in acido cloridrico.

Hérouard, a cui si devono le ricerche sull'essenza di crista marina, suppone che per l'azione del cloro s'ingeneri *cloruro di critmilo*, come dall'idruro di benzoile e da quello di anisile si formano il cloruro di benzoile e quello di anisile.

Il bromo, a freddo, reagisce con tal forza sulla essenza, che provoca uno scoppio, e dà origine ad un prodotto bianco, solido ed amorfo, che è il *bromuro di critmilo*, il quale è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole, più ancora nell'etere. In contatto dell'aria umida si converte più prontamente del cloruro in acido critmico ed in acido bromidrico.

L'iodio ed il fosforo si sciolgono semplicemente nell'essenza.

L'acido solforico concentrato, quando si mescola coll'essenza, svolge calore dapprima, poi si colora di rosso, e in breve si converte in una massa densa, agglutinativa, omogenea, di odore gradevole, che in parte rammenta quello dell'essenza di crista marina, in parte quello dell'essenza di anice. Quando si tratta con un poco di acqua fredda, se ne separa una materia grigia, avente proprietà analoghe a quelle dell'anisoina, e che Hérouard denominò *critsoina*.

Per avere la critsoina pura fa d'uopo che si lavi più volte la materia con acqua fredda, si secchi e si sciolga nell'etere caldo, indi si ponga il liquido etereo a svaporazione spontanea.

La *critmina* è in punti splendenti, frammezzo ai quali si veggono de' prismetti incolori e trasparenti. È inodora, insipida, insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole, solubilissima nell'etere rettificato. Coll'acido solforico concentrato produce un bel coloramento rosso, come fa l'anisoina.

Coll'acido nitrico concentrato l'essenza reagisce con viva effervescenza e grande sviluppo di calore e di vapori nitrosi, e la materia nel raffreddare si rappiglia in massa gialla e resinosa; coll'acido alquanto diluito la reazione procede regolare, e sebbene si svolgano vapori nitrosi, non si ha torrefazione nè materie resinose. L'essenza si trasforma in un olio limpido e bruno, che è *idruro di critmile* e che galleggia, ed in un liquido giallo, più pesante, che

Digitized by Google

è acido critmico. Si separano i due liquidi col mezzo d'imbuto a chiave.

La parte più leggiera, trattata con soluzione diluita di potassa, e seccata in atmosfera di acido carbonico, consta dell'*idruro di critmile*, come si notò, il quale è un liquido oleoso, bruno, più denso dell'acqua, essendo di 1,07; di odore aromatico che ricorda quello dell'essenza; di sapore acre, bruciante e che intacca la gola; insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere. Arde di fiamma fuliginosa; col cloro ed il bromo si converte in cloruro o bromuro di critmile; coll'acido nitrico un po' diluito ingenera dell'acido critmico.

Acido critmico. — Si prepara coll'idruro di critmile e l'acido nitrico diluito. Contemporaneamente piglia nascimento una materia resinosa, agglutinativa, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, e che fa d'uopo di togliere perchè si oppone alla cristallizzazione dell'acido critmico.

Il liquido messo a svaporare spontaneamente, depone in cristalli l'acido grezzo, che si purifica cominciando a lavarlo con acqua fredda e seccandolo a blando calore fra carta bibula. Si può anche sciogliere nell'acqua bollente, e svaporare la soluzione a calore moderato.

L'acido critmico è in aghetti incolori, prismatici, splendenti, somiglianti a quelli dell'acido benzoico, di sapore acidulo, inodori, volatili senza scomposizione, poco solubili nell'acqua fredda, meglio nella bollente, solubili nell'alcole, da cui l'acqua li precipita in fiocchi se il liquido alcolico ne è saturo. È solubilissimo nell'etere e nell'essenza da cui prese origine. Non è intaccabile dall'acido nitrico; si combina colla potassa, soda ed ammoniaca, ed ingenera de' sali cristallizzabili.

L'acido cloridrico non agisce, neppure con un contatto protratto a lungo, sull'essenza di crista marina; il cloruro di zinco la converte in un prodotto speciale che non fu studiato.

Olio fisso della crista marina. — Per estrarlo dai frutti secchi della pianta, si comincia a lavarli con acqua stillata, affine di togliere il cloruro di sodio di cui sono impregnati, si polverizzano, si esauriscono con alcole di 84° centes., si feltra la soluzione alcolica e si distilla finchè nel residuo liquido della storta appaiano punti oleosi galleggianti alla superficie. Si ripiglia il residuo con etere, si feltra, si svapora l'etere, scacciandone le ultime parti collo scaldare in bagno di sabbia. Se ne ha un prodotto denso, che contiene clorofilla, e che si tratta con alcole bollente, e la soluzione alcolica con carbone animale, e indi si distilla in bagno maria finchè si appalesino i punti oleosi. Si riprende in ultimo coll'etere, che si distilla. Non avendosi neppure con ciò l'olio scolorito, si fa digerire con ossido di piombo e si feltra dopo tre giorni, ed in allora ha la consistenza dell'olio di olivo; possiede colore bruno, odore gradevole, che rammenta un poco quello della pianta, sapore acre, aromatico, persistente. È insolubile nell'acqua, solubile più a caldo che a freddo nell'alcole, solubilissimo nell'etere. Ha densità variabile tra 1,081 ed 1,079, secondo l'anno in cui si fa raccolta dei frutti. È infiammabile e brucia di fiamma fuliginosa senza residuo sensibile.

Si emulsiona colla potassa caustica concentrata, e scaldando forma un sapone che soprannuota sul liquido, mentre precipita una materia bruna e resiniforme, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole bollente, che tinge di verde, e dal quale si depone per raffreddamento una sostanza cerosa.

Il sapone è giallo, molle, granuloso. Si scioglie nell'acqua, che rende spumosa; coll'acido solforico diluito fornisce un olio fisso, giallo arancio, meno denso dell'acqua, di lieve odore dell'essenza. In contatto dell'aria s'imbruna, si addensa e si indurisce come gli olii essiccativi.

CRISTALLI, CRISTALLIZZAZIONE, CRISTALLOGRAFIA (*chim. min.*). — Le sostanze che si dicono *cristallizzate* si compongono di particelle solide, ben definite per forma geometrica e per chimica natura.

È cristallizzata ogni sostanza che per la disposizione delle sue particelle componenti abbia conseguito una *struttura regolare*, ed in relazione con questa, una *forma poliedrica* con particolari simmetrie.

I singoli poliedri offerti dalle sostanze cristallizzate si chiamano *cristalli* (1).

I cristalli sono adunque aggregati regolari di particelle solide, generalmente circoscritti da faccie piane, simmetricamente disposte.

La *cristallizzazione* è l'atto del reciproco orientarsi delle particelle e del consecutivo loro aggregarsi secondo determinate, regolari disposizioni.

La *cristallografia* è lo studio delle numerosissime forme e delle proprietà fisiche che si possono riconoscere nella serie indefinita dei cristalli. È studio della maggiore importanza, perchè i cristalli rappresentano il modo di essere più perfetto e normale dei corpi inorganici.

È bene dimostrare fin da principio che il criterio migliore per concepire un cristallo risiede nelle due condizioni essenziali che appresso: 1ª *Regolarità di assettamento delle particelle fisiche che lo compongono;* 2ª *Invariabilità del valore dei suoi angoli, ad una data temperatura; e identità degli angoli omologhi in tutti gl'individui della medesima specie.*

Giova altresì intendere qual significato abbia la *particella fisica* delle sostanze cristalline.

(1) Il vocabolo *cristallo* deriva dal greco κρυσταλλος, che significa *ghiaccio*.

Digitized by Google

Le molecole chimiche de' corpi atti a cristallizzare, quando dallo stato di liquidità o di vapore, stato indottovi da sofferta fusione, soluzione o volatilizzazione, passano allo stato solido, tendono ad aggregarsi in gruppi speciali, dal cui complesso si costituisce la massa solidificata, ciascuno funzionando come un poliedro. Questi gruppi sono le *particelle fisiche* dei corpi solidi; sono le *particelle primitive* dei cristalli. La forma, il peso, il volume e l'intimo meccanismo molecolare ne sono costanti per ciascuna molecola studiata nelle stesse condizioni. In ciascun gruppo può ravvisarsi l'*individualità cristallina*, ossia l'unità di ciò che, dal punto di vista teorico, suol chiamarsi *cristallo*.

La solidificazione delle sostanze cristalline si compie con ben diverso meccanismo di quello che l'indurarsi, irrigidirsi, addensarsi delle sostanze già liquefatte o volatilizzate, ma incapaci di cristallizzare. In queste sostanze, delle quali danno istruttivo esempio molte resine, i vetri, le gelatine, certe varietà di silice idrata, ed in generale tutte le materie dette *colloidi*, il cambiamento di stato consiste nell'avvicinamento semplice delle particelle già proprie ed inerenti alla preesistente liquidità, in proporzione dell'abbassarsi della temperatura. A misura che decresce il grado di calore di una sostanza colloide liquefatta, se ne avvicinano maggiormente le particelle di *natura liquida*, come lo dimostra il contrarsi progressivo della massa; finchè ridottesi tanto vicine da impedirsi il libero scivolare delle une sulle altre, e tanto addensatesi da generare adesioni ed attriti, danno luogo ad un sistema più o meno rigido, tutte le cui proprietà fisiche, meno la scorrevolezza, ricordano perfettamente il liquido donde esso provenne.

Invece, quando la sostanza che si solidifica è capace di cristallizzazione e realmente cristallizza nell'atto del cambiamento di stato, compiesi un fenomeno di sommo rilievo. Le particelle già componenti la massa fluida si aggregano in sistemi complessi, dotandola di nuovi e più stabili equilibrii. La natura di questi singoli aggruppamenti può variare sia per il meccanismo delle particelle che in ciascuno dovettero aggregarsi, sia per la modalità di aggruppamento che vi assunsero. Ed è pienamente noto che la natura degli aggruppamenti (o, ciò che vale lo stesso, delle particelle fisiche, cristalline) non varia soltanto nelle sostanze chimicamente diverse, ma ben anche in una sostanza stessa quando la solidificazione ne avvenga a temperature differenti o sotto differenti pressioni (vedi *Allotropia* e *Dimorfismo* a pag. 206, 207).

Segue da questo, che l'atto della solidificazione delle sostanze cristallizzabili deve essere accompagnato dal reciproco urtarsi delle particelle liquide che concorrono ai singoli aggruppamenti; ed inoltre da un mutamento più o meno grande nelle distanze reciproche e nelle reciproche orientazioni, ad una data temperatura. Talchè potrebbesi per induzione affermare che l'atto del cambiamento di stato per cristallizzazione deve essere accompagnato, nel maggior numero dei casi, da un rapido elevarsi della temperatura della massa, da cambiamenti sensibili di volume, di densità, di proprietà fisiche e strutturali. L'esperienza conferma nel modo più evidente la verità di questa induzione. Nella solidificazione delle sostanze che cristallizzano si svolge una quantità di calore che, se potesse misurarsi completamente, si mostrerebbe in immediato rapporto col movimento cessato per l'urto delle particelle che si aggruppano; ed è quel calore che si chiamò *latente*. Si vedono pur variare i volumi delle masse, che in generale si accrescono per dilatazione, diminuendone proporzionatamente la densità.

Questo dimostra che la solidificazione non deriva dal semplice avvicinamento di individualità molecolari o delle particelle liquide.

L'inverso ha luogo nelle fusioni e nelle soluzioni, accompagnate dal disfacimento dei gruppi di particelle. La temperatura si abbassa, o vengono assorbite grandi quantità di calore, purchè il fenomeno non sia complicato da chimiche reazioni. Questo pure significa il prodursi di molteplici movimenti ed il ripristinarsi allo stato di libertà delle particelle proprie della condizione liquida della massa. Giova qui ricordare che durante questa prima fase di mutamenti strutturali la massa intiera, abbenchè venga riscaldata, si contrae, e può farsi talvolta perfettamente visibile una siffatta diminuzione di volume. La notissima esperienza che suole instituirsi con pesi eguali di acqua liquida e di ghiaccio, di acqua liquida a 0° e di acqua scaldata a 79°, e che qui sarebbe superfluo descrivere, è una delle più semplici ed istruttive sopra tale soggetto.

In generale le particelle fisiche *primitive* dei corpi cristallini si uniscono effettivamente insieme, ed in numero indefinito, inconcepibile, dando origine ai complessi solidi, che divengono visibili, ponderabili, voluminosi spesso, talora giganteschi, ordinariamente circoscritti da faccie piane, e perciò di figura poliedrica, quali sono i cristalli. Soltanto in circostanze quasi eccezionali le particelle fisiche dei corpi cristallini si mantengono dopo la formazione loro isolate, ed in istato di libertà, nel mezzo dove si generarono. Così, per esempio, in certe soluzioni che, affatto liquide in apparenza, pure deviano il piano di polarizzazione della luce (soluzioni di acido tartrico, di tartrati solubili *emiedrici* (1), di zucchero, di destrina, di formiato di stronziana, ecc.); in certe altre soluzioni nel loro stato possibile di

(1) Queste particolari condizioni sono più largamente discusse a pag. 228.

soprasaturazione, sembra che le particelle sieno formate bensì in seno della massa liquida, ma che non sieno fra loro connesse, o soltanto lo sieno per una reciproca e regolare orientazione; quasi che altro non dovessero compiere in quest'ultimo caso, per obbedire totalmente alle latenti ma pur attive attrazioni reciproche, se non precipitarsi le une sulle altre, conservando le orientazioni già concepite, completando le loro forme, e spostandosi di luogo, ma non di relativa disposizione. Tutti conoscono, diffatti, la grande rapidità di solidificazione delle soluzioni soprasaturate.

Dalla natura dei singoli aggruppamenti cristallini dipendono le proprietà intime dei cristalli. Queste persistono completamente ancorchè la forma geometrica venga cambiata mediante faccie o superficie artificialmente ed arbitrariamente praticate sui cristalli medesimi; persistono ancorchè la forma si modifichi spontaneamente per cause naturali, delle quali pure dovremo occuparci; persistono, infine, ancorchè si spezzi in frammenti il cristallo che siasi preso in esame, giacchè ogni minima porzioncella di esso si può riconoscere dotata delle proprietà medesime della massa intiera, purchè convenientemente studiata. Solo disfacendone le particelle, od almeno alterando in queste la disposizione delle molecole che le compongono, ovvero scindendo chimicamente il corpo nei suoi elementi, si modificano o si cambiano affatto le proprietà intime di una massa cristallina. D'altra parte, si hanno in natura assai numerosi esempi di poliedri talvolta apparentemente regolari e che non sono cristalli. Sono forme *pseudoregolari*, che non hanno a comune coi veri cristalli se non una lontana rassomiglianza esteriore. Ne danno esempio le forme di *ritiro* o di *contrazione* per raffreddamento delle masse di basalto e di trachite, nelle quali producendosi, dopo la loro emersione, un progressivo radunameoto di elementi cristallini verso centri molteplici, ed a misura che ne decresce il calore, ne consegue una moltitudine di singolari fratture, le quali riducono le masse in enormi pile di prismi ad assi normali alle superficie più estese, o divergenti, come raggi di sfera, dai centri principali. Anche gli strati di terra limacciosa, prosciugandosi e screpolando, si dividono in lastre poligone, imitando quasi un gigantesco mosaico.

Le fisiche proprietà dei cristalli, soprattutto la forma geometrica, sogliono variare da una ad altra sostanza per modo da poter riuscire veri caratteri distintivi delle sostanze diverse. Tuttavia si hanno due fatti importantissimi da rimarcare in proposito:

1° *Può la medesima sostanza offrire differenti forme cristalline.*

2° *Può la medesima forma cristallina essere offerta da sostanze differenti.*

Resta sempre fermo che in ciascun cristallo di una data forma e proprio di un corpo chimicamente definito, l'angolo d'inclinazione reciproca delle faccie omologhe non varia, purchè sia misurato ad una medesima temperatura. Sopra questo dato si fonda realmente la cristallografia razionale; ed è bene avvertire fin d'ora, per apprezzarne tutto il valore, che quando si misurano molti cristalli di un dato composto, può accadere che divergenze non lievi emergano per i valori angolari di omologhe incidenze di faccie; ciò contrariando in apparenza quanto adesso si è posto in principio. Dipende un tal fatto dall'aberrazione che i sistemi di particelle, connessi nel solido che si misura, possono aver subita nel loro aggregarsi, per influenze fisico-meccaniche esteriori, per oscillazioni soprattutto di temperatura; ovvero per l'imperfetto addossamento di cristalli (che in se medesimi sono regolari ed esatti), in cristalli multipli; ovvero per la simultanea cristallizzazione nei singoli poliedri, di due o più differenti sostanze, per ciò che vedremo essersi chiamato *associazione poligenica;* ovvero, infine, per l'incontro ad angolo molto ottuso delle faccie nei cristalli complessi, producendosi il fenomeno della *poliedria*, studiato e segnalato dal prof. Scacchi. Ma basta ricordarsi che i cristalli che si misurano sono *aggregati* e non già *individui;* basta non perdere d'occhio la influenza delle condizioni del mezzo in cui si aggregano le particelle cristalline sulla virtù cristallogenica loro propria, per convincersi che le anomalie emergenti dalle misure de' cristalli non infirmano il fatto capitale, in teoria sempre avverato, della costanza degli angoli nelle stesse forme della stessa sostanza pura, ed a temperatura data.

Possono invece variare grandemente, e variano di fatto nei cristalli le relative estensioni e configurazioni delle faccie. La ragione ne è facile ad intendersi. Un cristallo che va accrescendosi sarà raramente circondato da uniformi condizioni, tali da procurarne indefinitamente il regolare ed ovunque sincrono incremento. Ostacoli variamente distribuiti, azioni di fisica natura, inerenti al mezzo ove si generano i cristalli, e che più oltre saranno indicate, obbligano il più delle volte le particelle concorrenti ad un cristallo che le attrae a deporsi in maggior copia sopra alcune che sopra altre faccette. Ciò non induce il cambiamento degli angoli, ma fa variare moltissimo l'estensione relativa delle faccie medesime. Si è convenuto di non tener molto conto di queste variazioni, d'altronde infinite e indipendenti da qualsiasi norma conosciuta come dai fatti essenziali della cristallizzazione. Perciò, chiamatosi *ottaedro regolare* la forma a otto faccie triangolari equilatere della figura 9, i cristallografi chiamano pure *ottaedri regolari* le forme presentate dalle figure 10, 11, 12, che differiscono dalla prima per il solo diverso sviluppo in estensione delle relative faccette.

Si disse *distorsione* questa particolarità comune ai cristalli e di così poco rilievo nella loro storia.

Ritornando al primo dei due fatti poc'anzi enunciati, della possibilità che una medesima sostanza

Figura 9.

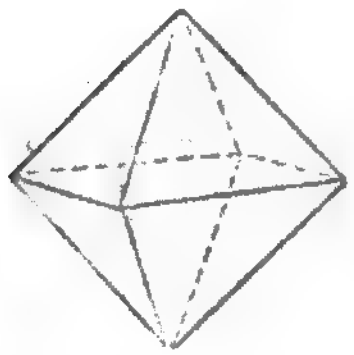
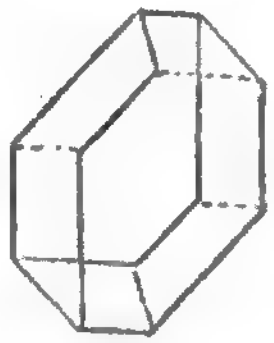


Figura 10.



assuma e presenti forme cristalline diverse, troviamo necessario distinguervi due casi speciali, secondo che quelle differenti forme sono fra loro connesse da rapporti di analogia e da facile derivabilità le une

Figura 11.

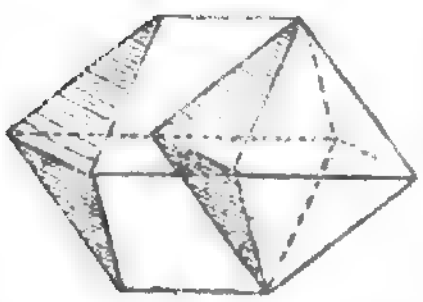
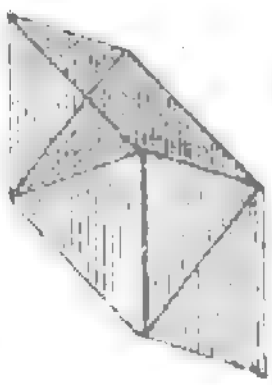


Figura 12.



dalle altre (ciò che vedremo meglio in appresso), ovvero sono fra loro affatto indipendenti ed incompatibili.

Nel primo caso, non ostante la variazione delle forme geometriche, è rimasta immutata la forma delle particelle primitive e la maniera di loro assestamento, e ciascuna di quelle differenti forme non rappresenta che una *varietà* di una medesima specie. Certi minerali, per esempio il carbonato di calce, palesano per le loro particelle primitive una forma a sei faccie rombe, che si chiama romboedro, e che si ottiene facilmente in voluminosi esemplari. Tutte le circa mille differenti forme cristalline di questo minerale possono prodursi senza che per nulla si alteri nelle particelle primitive la forma e l'ordinamento strutturale; sono mille le varietà del carbonato di calce romboedrico.

Nel secondo caso invece, quando dal variare del tipo geometrico emerge l'incompatibilità delle forme di una data sostanza, ha luogo il mutamento di assetto strutturale nelle singole particelle, ove le molecole chimiche si adattano ad una rinnovata sistemazione; ha luogo il passaggio di una specie ad un'altra, tuttochè si mantenga costante la chimica composizione. Si ha il *polimorfismo*, di cui il *dimorfismo* è il caso più frequente e meglio caratterizzato.

Si dicono perciò *polimorfe* le sostanze che cristallizzando possono assumere più forme incompatibili; *dimorfe* quelle per le quali riduconsi a due le forme incompatibili che vi si poterono determinare.

È facile dedurne che il polimorfismo interessando solo il meccanismo delle particelle senza la minima modificazione della chimica natura nei corpi cristallini che lo presentano, deve dipendere dalle azioni che più validamente influenzano la generazione e la simmetria dei cristalli.

Queste azioni sono molte, senza che possa affermarsi essere tutte quante conosciute e valutate. Ne danno esempio la temperatura dell'ambiente ove i cristalli si producono; la pressione più o meno grande, lo stato di quiete della massa che cristallizza, la capacità dello spazio, la natura delle sue superficie, la maggiore o minore purezza della materia cristallina, l'intervento di altre svariate reazioni, o di altri fenomeni dinamici relativi ad altre sostanze concomitanti; lo svolgimento di vapori o di gas; la inclusione di particelle eterogenee nei cristalli; la più o meno grande rapidità del fenomeno cristallogenico, e via dicendo.

Variando queste condizioni, in parte o totalmente, ma dentro limiti poco lontani, le forme si modificano per modo da mantenere il loro tipo geometrico primitivo, come quando un ottaedro regolare di allume assume, poco a poco, le faccette proprie dell'esaedro regolare, del dodecaedro romboidale, o si trasforma completamente nell'uno o nell'altro di questi due poliedri. Ma quando le condizioni del mezzo si cambiano considerevolmente, quando cambia nel suo meccanismo il processo della cristallizzazione, questa, se pur si mantiene possibile, passa ad altro tipo, ed il polimorfismo si avvera.

Si è osservato che le variazioni della temperatura, del processo di cristallizzazione e della rapidità di formazione dei singoli cristalli sono efficacissime, fra le altre cause, per operare i cambiamenti delle forme cristalline. In natura si hanno molti corpi dimorfi, ed anche artificialmente può condursi da uno ad altro tipo la cristallizzazione di alcune sostanze. Sono dimorfi fra i corpi indecomposti, per esempio, il solfo, il fosforo, il carbonio, il platino, l'iridio, l'argento, il rame, lo stagno, lo zinco, ecc., e fra i composti definiti, il solfuro di rame, il bisolfuro di ferro, il solfuro di zinco, l'ossido di rame, il sesquiossido di ferro, i biossidi di titanio e di stagno, gli acidi arsenioso e antimonioso, il carbonato di calce ed il silicato di allumina.

Bisogna avvertir bene di non confondere il polimorfismo coll'*allotropia* ed *isomeria*, malgrado che fra queste varie particolarità dei corpi definiti esistano certi rapporti di analogia. Il polimorfismo è

Digitized by Google

subordinato al solo mutamento nella disposizione delle molecole chimiche *nella particella fisica cristallina;* l'allotropia, invece, e l'isomeria dipendono dalla reale modificazione di struttura delle molecole chimiche, senza che in queste siano variate le qualità e le quantità degli atomi componenti. Per tale ragione, un medesimo corpo, semplice o composto, può essere dotato sia di polimorfismo, sia d'allotropia o d'isomeria. Il solfo è amorfo, elastico, cristallino per allotropia; nello stato cristallino è trimetrico e monoclino per dimorfismo. Così il fosforo rosso nello stato amorfo, ed il fosforo bianco cristallizzato danno esempio di allotropia; i cristalli monometrici di fosforo bianco e quelli esagonali (isomorfi dell'arsenico) del fosforo rosso danno esempio di dimorfismo. L'acido arsenioso offre varii stati isomeri, secondo che è cristallizzato od amorfo, vetroso o porcellanico; offre poi bell'esempio di dimorfismo, secondo che i suoi cristalli sono ottaedrici o prismatici a base romba.

Sotto il punto di vista più generale, i tre stati fisici della materia, solido, liquido e gasoso, dipendenti da effettivo mutamento nell'assettamento molecolare delle particelle, sarebbero essi pure *tre stati allotropici* od *isomeri* dei singoli corpi nei quali si riscontrano.

La regolare disposizione delle particelle nella massa di un cristallo implica la necessità di concepire queste particelle riunite in sistemi piani (lamine o strati), di estensione proporzionale al numero, e di grossezza eguale all'altezza di ciascuna di esse, e perciò estremamente piccole.

Uno strumento tagliente applicato a spezzare un cristallo dovrà perciò incontrare una resistenza relativamente minima se agisce nel senso di unione di quelle lamine stesse, vale a dire nelle direzioni che rappresentano i piani di loro addossamento; ed accade precisamente così nel maggior numero dei casi.

Percuotendo i cristalli in modo da romperli, si vede generalmente compiersi la rottura in determinate direzioni e secondo piani talvolta nitidissimi. I frammenti che se ne staccano sono perciò altrettanti poliedri con faccie più o meno piane e lucenti, ma inclinate fra loro con angoli di costante valore per tutti i cristalli di una medesima sostanza.

Questa proprietà, che è necessaria conseguenza del meccanismo generatore dei cristalli, si chiamò dai lapidarii francesi, che l'utilizzarono per dirozzare certi cristalli di diamante, *clivage;* donde *clivaggio* per traduzione letterale. I cristallografi italiani preferiscono chiamarla *sfaldatura*.

Danno bellissima prova di sfaldatura i minerali chiamati *calcite*, *galena*, *salmare*, *fluorina*, *selenite*, *mica;* dai primi tre si ottengono solidi a sei faccie, perchè le sfaldature vi si compiono egualmente in tre direzioni, che nella galena e nel salmare sono fra loro perpendicolari; dalla fluorina si ottengono solidi a 4, a 6 o ad 8 faccie, a seconda dello sviluppo che *arbitrariamente* si concede alle quattro direzioni delle sue sfaldature, che nel modo normale darebbero un ottaedro regolare (fig. 13, 14, 15, 16).

La selenite sfaldasi pure in tre direzioni, ma con differente facilità. In un senso è così facile la divisione, che se ne producono lamine piane, lucentissime e di massima sottigliezza; le altre due sfaldature,

Figura 13.

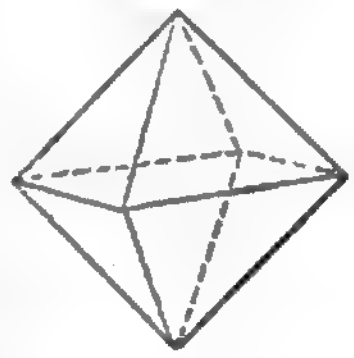
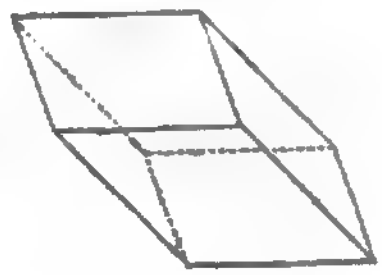


Figura 14.



oblique fra loro, perpendicolari alla prima, danno fratture ineguali, di aspetto vetroso o fibroso, prive di nitidezza. La mica, infine, si divide in una direzione soltanto, ma con estrema agevolezza, sfogliandosi in veli estesi quanto l'intiero cristallo sul quale

Figura 15.

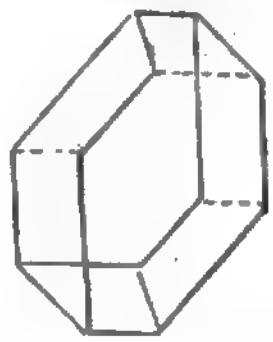
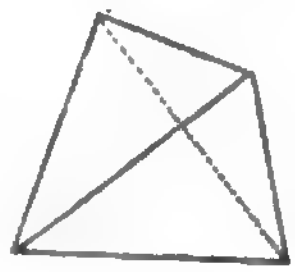


Figura 16.



si agisce, e di tal possibile sottigliezza da offrire, polarizzando la luce, vivaci colorazioni al pari dei tenuissimi veli liquidi delle note bolle di acqua insaponata.

In teoria, ciascun cristallo offre almeno tre direzioni di sfaldatura. In pratica, talvolta non è possibile di realizzarne alcuna nei cristalli di certe sostanze, o solo mediante particolari artifizii; questo derivando dall'adesione o dall'intrecciamento delle molecole nei piani contigui, in ragione dell'assettamento loro o della loro speciale intima natura.

La forma costante del solido di sfaldatura proprio di una data sostanza cristallina si considera come rispondente alla forma delle sue particelle primitive, e perciò come la *forma primitiva* della sostanza medesima.

Bene spesso i cristalli presentano forme assai più complicate e ricche di faccette a paragone della forma

Digitized by Google

delle loro particelle primitive. Queste possono mantenere certamente la forma loro propria anche nei maggiori cristalli; ma ciò costituisce piuttosto una eccezione che un fatto normale, per la maggior parte dei composti conosciuti. Sogliono invece sostituirsi nuove faccette agli angoli solidi ed agli spigoli delle forme primitive più semplici, in virtù della già notata potente influenza delle condizioni fisiche esteriori, le quali circondano i nascenti cristalli e ne modificano le più semplici forme durante il loro sviluppo ed accrescimento. Per queste nuove faccette le forme divengono variamente complicate.

Dato, per esempio, un composto cristallino la cui forma primitiva sia l'esaedro o cubo (fig. 17), può accadere benissimo che una quantità di altri piccoli cubetti, attirati da esso per addossarvisi sulle faccie, invece di avvolgere tutta intiera la forma, accrescendone la mole senza mutamento geometrico, vi si dispongano in istrati non abbastanza estesi da produrre l'intersezione di quelli delle faccie contigue; sembrerà mancato l'accrescimento degli angoli solidi o degli spigoli; *si renderà evidente una modificazione* per comparsa di nuove faccette, oltre quelle dell'esaedro; ed a seconda del modo e del grado con cui agirono le influenze esteriori, le nuove faccette appariranno sugli angoli o sugli spigoli, una o più per ciascun angolo o per ciascuno spigolo; ovvero simultaneamente sugli angoli e sugli spigoli (fig. 18, 19, 20, 21, 22).

Figura 17.

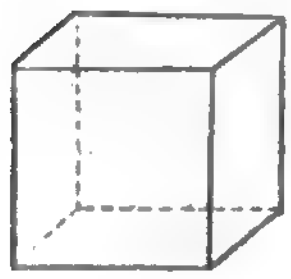
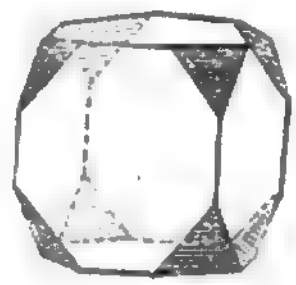


Figura 18.



In queste modificazioni si dicono *troncati* quegli angoli e quegli spigoli che sono rimpiazzati da una sola faccetta; si dicono *smussati* gli spigoli nei quali due faccette sostituiscono uno spigolo più ottuso;

Figura 19.

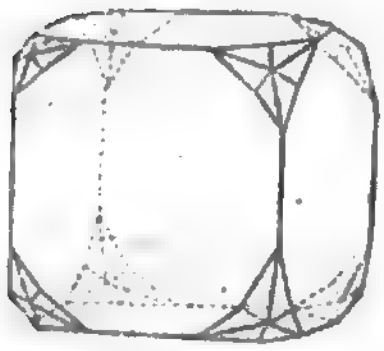
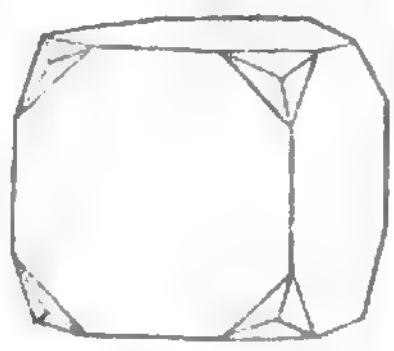


Figura 20.



si dicono *spuntati* gli angoli cui si è sostituito un angolo più ottuso; le faccie di questo nuovo angolo saranno in numero eguale o multiplo a quelle del primo. Risiede altresì in queste modificazioni la ragione della moltiplicità delle forme cristalline, e la espressione di certe leggi fondamentali che governano il meraviglioso fenomeno della formazione dei

Figura 21.

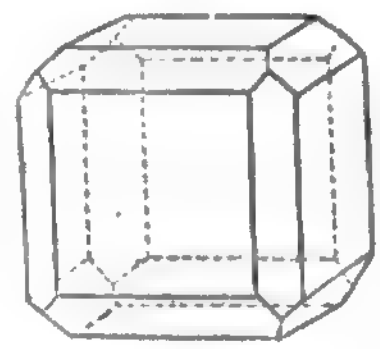
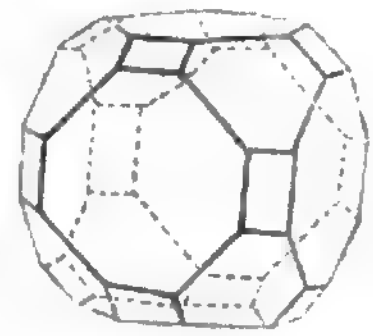


Figura 22.



cristalli. Bisogna perciò veder chiaramente che cosa rappresentino le faccette modificatrici che appariscono sulle forme primitive troncando, smussando e spuntando angoli e spigoli, ed a qual reale meccanismo si debba la loro comparsa.

Mantenendo l'adottato esempio dell'esaedro o cubo, immaginiamo di estendere le otto faccette che ne troncavano gli otto angoli solidi, come nella fig. 10. Estese che esse siano bastevolmente, s'incontreranno fra loro le non parallele, e reciprocamente verranno limitandosi e riducendosi perciò in determinati poligoni. La fig. 23 dimostra che per il loro incontro si riducono altrettanti triangoli equilateri, e che il

Figura 23.

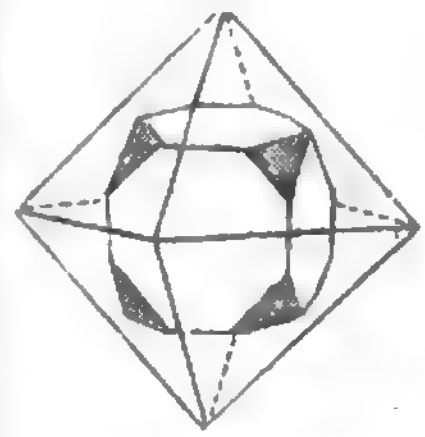
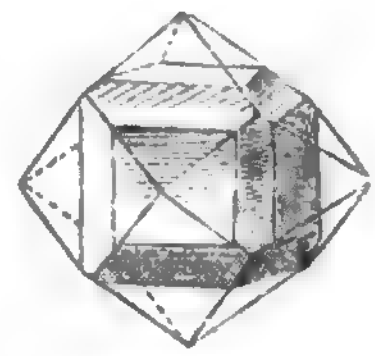


Figura 24.



loro assieme genera quel solido chiamato *ottaedro regolare* (fig. 13). Immaginiamo estese le dodici faccie che troncavano i dodici spigoli pure del cubo. Esse incontrandosi si riducono rombe, ed il solido a dodici faccie rombe che deriva così dal loro complesso è il *dodecaedro romboidale* (fig. 24, 25).

Se facessimo estese abbastanza le faccettine che spuntano gli angoli del cubo, o ne smussano gli spigoli, otterremmo dei solidi a ventiquattro od a quarantotto faccie, distinti coi nomi di greca ma assai palese etimologia, *trapezoedro* (fig. 26), *triaottaedro* (fig. 27), *tetracontaedro* (fig. 28), *tetraesaedro* (fig. 29). Adunque le modificazioni espri-

Digitized by Google

mono precisamente *la comparsa*, *sopra una forma data*, *delle faccette di altre forme definite*, quali alla loro volta si possono avere isolate e complete. Esprimono *la combinazione delle forme*, *in poliedri*

Figura 25.

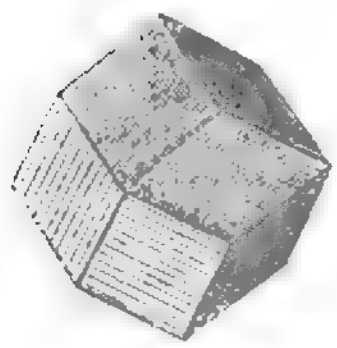
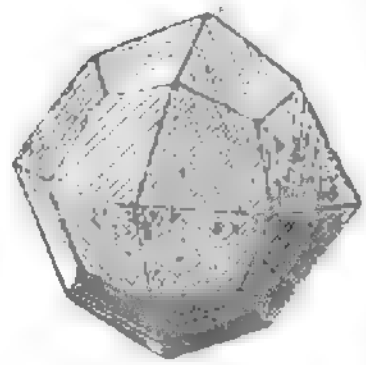


Figura 26.



più ricchi di faccie differenti; e siccome questa combinazione si compie sopra un sistema di particelle, immutabile nel suo proprio meccanismo, ossia nel modo di assettamento, così ne segue per necessità che la posizione delle faccette modificatrici deve

Figura 27.

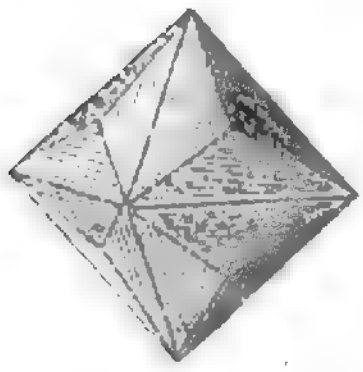
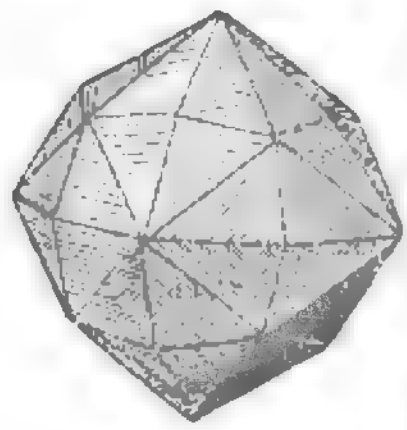


Figura 28.



essere invariabilmente fissata rispetto alle parti modificate, angoli o spigoli che sieno; dev'essere pure conservata la generale simmetria delle nuove faccette rispetto al solido preesistente che va trasformandosi; deve, in conclusione, esservi una legge

Figura 29.

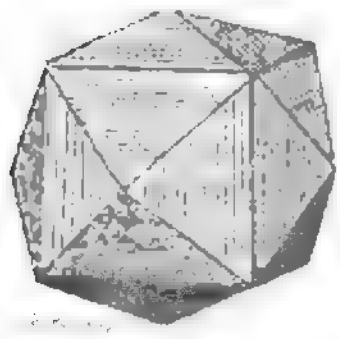
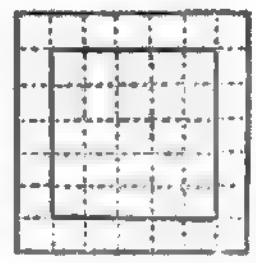


Figura 30.



generale e costante che regoli quelle indicate modificazioni.

La legge vi è diffatti; essa è generale e costante al paro di tutte le vere leggi fondamentali della creazione, e fu chiamata *legge di simmetria*. Il suo scopritore fu l'illustre Haüy, il vero fondatore della cristallografia razionale. Essa legge si formola così: *Le modificazioni si compiono egualmente e contemporaneamente sulle parti eguali di ciascun cristallo.* Ha luogo l'inverso della non eguaglianza e non contemporaneità delle modificazioni sulle parti disuguali di un medesimo cristallo.

Potè dubitarsi dapprincipio, ed anche dallo stesso Haüy, della piena generalità di quella legge; ciò peraltro in vista di certe particolarità, che bene interpretate valgono invece a confermare che la legge di simmetria non soffre eccezioni; ma su quest'argomento dovremo tornare, per discuterlo come si conviene per la sua molta importanza (vedi p. 228 e seg.).

Il meccanismo generatore delle modificazioni nei cristalli si trova molto semplice, ogni qual volta lo si ammetta tale quale viene considerato nella ingegnosissima teorica, proposta pure dal celebre Haüy, e da esso intitolata *teoria dei decrescimenti*.

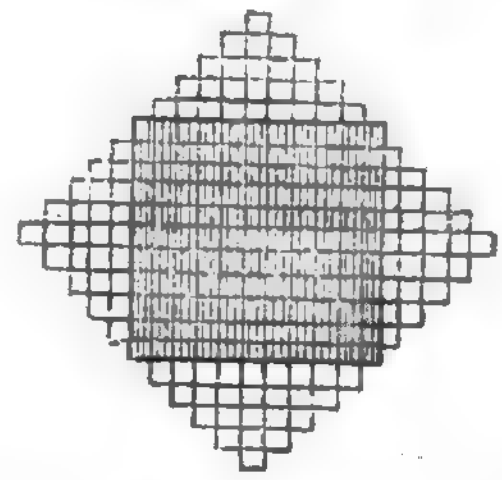
Ne daremo un rapido cenno.

Ripigliamo quel cubo che, formato di una quantità di cubettini primitivi, può attrarne altri sulle sue faccie, determinarne la conveniente orientazione ed aumentare così, funzionando come un *nucleo*, le dimensioni sue proprie.

Se quei cubettini si disporranno in istrati continui sulle faccie preesistenti che ne saranno completamente rivestite e s'incontreranno fra loro ad angolo di 90° (fig. 30), il solido, come abbiamo già avvertito, crescerà di volume, ma resterà sempre cubico.

Se, invece, ogni strato che va successivamente deponendosi sopra ciascuna faccia *decrescerà* di una fila di particelle tutto all'intorno dei lati (fig. 31), è

Figura 31.



facile vedere (fig. 32) che il cubo andrà trasformandosi in un *dodecaedro romboidale*, senza aver punto cambiato il meccanismo del proprio incremento, e dopo essere passato per le fasi di cubo cogli spigoli troncati (fig. 33), e di dodecaedro cogli angoli tetraedrici alla loro volta troncati (fig. 34). Se ogni strato successivo decrescesse invece di due file per ciascun lato (fig. 35), il cubo dopo l'iniziale *smussamento degli spigoli* (fig. 36) si trasformerebbe in un *tetraesaedro* o cubo piramidato (fig. 37).

Digitized by Google

I decrescimenti avvengono pure sugli angoli. Nel cubo già preso ad esempio si sottragga una particella

Figura 32.

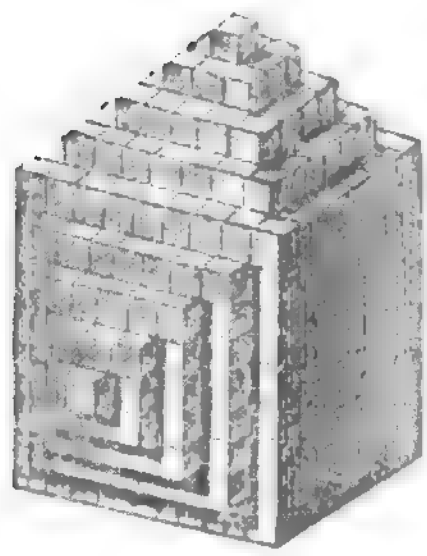


Figura 33.

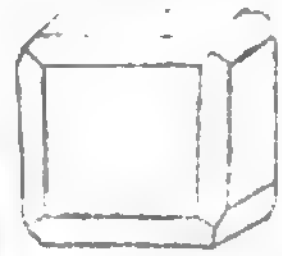


Figura 34.

per ogni angolo solido; indi, sovrapponendo a ciascuna faccia strati successivi di particelle, si tolgano ai quattro angoli del primo strato tre particelle in

Figura 35.

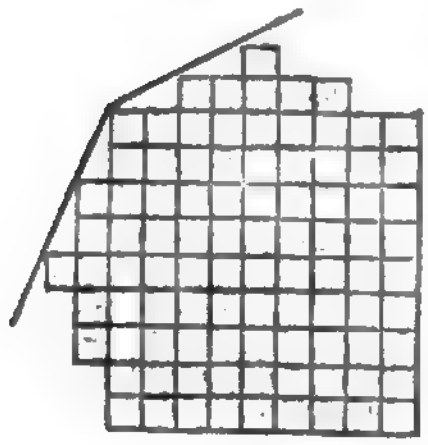
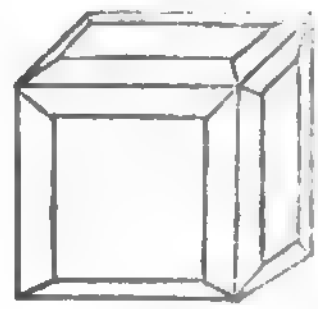


Figura 36.



direzione diagonale; cinque dai quattro angoli del secondo strato; sette da quelli del terzo strato; nove da quelli del quarto, e così fino all'ultimo strato

Figura 37.

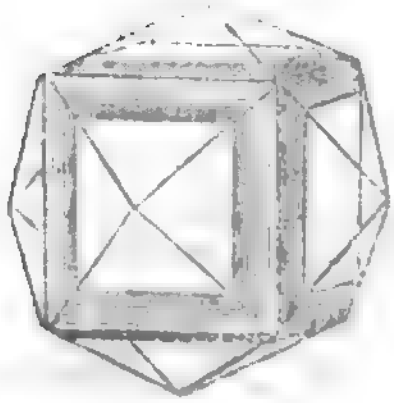
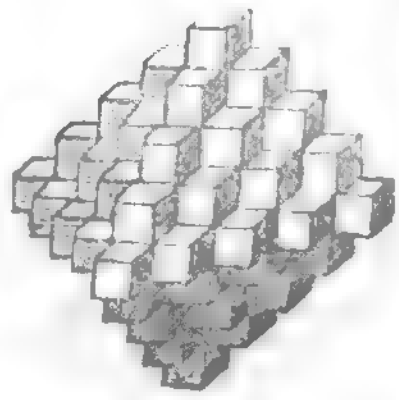


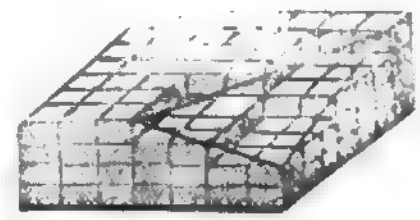
Figura 38.



che si potrà sovrapporre ad ogni faccia. Il nuovo solido comincierà dal presentare nei suoi angoli una modificazione di troncamento, e finirà col trasformare il nucleo cubico in un complesso *ottaedrico regolare* (fig. 38).

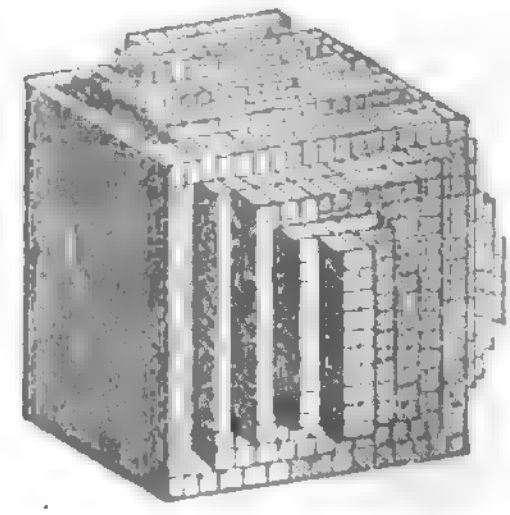
Le figure 39, 40, 41, 42 dimostrano come per decrescimento si possa facilmente passare dall'esaedro al triottaedro ed al dodecaedro pentagonale, e dal romboedro allo scalenoedro.

Figura 39.



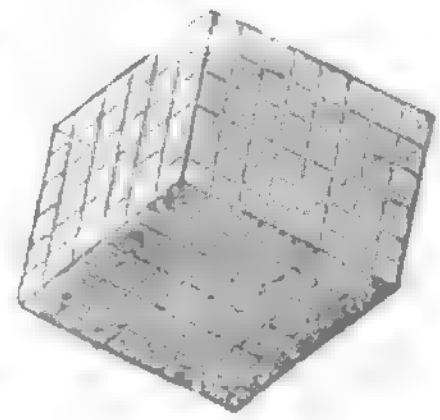
Si rileva dalle medesime figure, che talvolta si operano i decrescimenti mediante molecole *doppie* o *triple*, e mediante dei parallele-

Figura 40.



pipedi composti di particelle *in diverso numero nelle diverse direzioni*. Sono i decrescimenti *intermediarii* nei quali si contiene il concetto più generale della derivazione delle forme cristalline; gli altri decrescimenti dimostrandosi quali altrettanti casi speciali di esso.

Figura 41.



Ecco il riassunto delle distinzioni instituite dallo Haüy sui varii modi di decrescimento da esso riconosciuti nei cristalli.

1° *Decrescimento sugli spigoli*. — 2° *Decrescimento sugli angoli*. — Il decrescimento sugli spigoli può effettuarsi in tre maniere:

A. *In larghezza*. — Gli strati sono semplici, perciò il decrescimento è di una sola fila in altezza, mentre può essere di 1, 2, 3, ecc. in larghezza. Adottando un simbolo frazionario per indicarlo, dietro la convenzione che il numeratore rappresenti il numero delle file tolte in larghezza, ed il denominatore quello delle file tolte in altezza, avremo per i varii casi:

Digitized by Google

$$\frac{1}{1}, \frac{2}{1}, \frac{3}{1}, \ldots\ldots\ldots \frac{n}{1}.$$

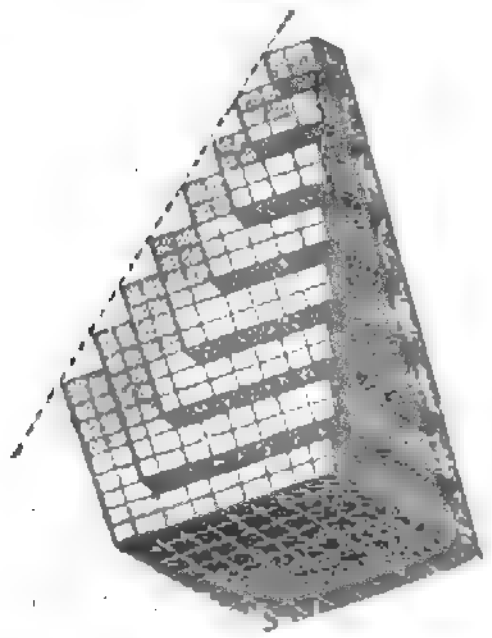
B. *In altezza.* — Gli strati sono composti, vale a dire risultano di due o più strati semplici. Possono perdere una fila in larghezza, e due o più file in altezza. Avremo per rappresentarlo:

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \ldots\ldots\ldots \frac{1}{n}.$$

C. *Misto.* — Ha luogo quando più file vengono eliminate tanto in larghezza quanto in altezza; il simbolo frazionario generale è il seguente: $\frac{m}{n}$.

Questi tre modi di decrescimento conducono all'identico risultato delle modificazioni per troncamento e smussamento degli spigoli. Il decrescimento sugli angoli si divide in due modi, come appresso:

Figura 42.



A. *Ordinario.* — Le file di particelle che si sottraggono sono parallele alle diagonali delle faccie sulle quali si considera operato il decrescimento. Corrispondono le modificazioni da esso prodotte ai *troncamenti* degli angoli solidi.

B. *Intermediario.* — Le file di particelle sono tolte obliquamente rispetto agli spigoli ed alle diagonali delle faccie; così gli angoli sono sostituiti da angoli più ottusi, ciò che equivale ad uno *spuntamento* degli angoli stessi.

È facile da comprendere che ogni sporgenza di angoli solidi, ogni scabrezza di superficie che vedesi sulle faccie prodotte dai decrescimenti, nei modelli e nei disegni, può sparire completamente, ricondotte che siano le particelle fisiche alla loro inconcepibile piccolezza.

Studio geometrico dei cristalli.

Se lo studio dei cristalli si presenta del massimo interesse per tutto quanto concerne la natura delle loro particelle ed il modo del loro meccanico ordinamento, lo studio ancora della forma geometrica dei cristalli medesimi esige la maggiore attenzione e conduce a conclusioni preziose.

Per quanto dal punto di vista geometrico un cristallo valga un poliedro qualunque, purchè esattamente tagliato, di legno, di metallo, di vetro o di stucco, nondimeno risiedendo nella forma cristallina la migliore manifestazione all'occhio della interna simmetria di struttura, ed offrendosi da essa molti criterii per riconoscere le sostanze e per confermare le leggi che ne regolano la cristallizzazione normale, riesce così indispensabile pel fisico, pel chimico, pel mineralogista e spesso per l'industriale il conoscere le principali forme cristalline, i loro rapporti, le leggi che le governano, i mezzi opportuni per distinguerle e misurarle.

Studiare un poliedro *geometricamente*, significa determinare il numero, la figura e la posizione dei suoi elementi; vale a dire delle sue *faccie piane*, dei suoi *angoli diedri* (spigoli rettilinei), e dei suoi *angoli solidi*. Le faccie variano nelle diverse forme per estensione relativa e, ciò che più merita attenzione, per la loro figura. Se ne hanno di figura triangolare (equilatera, isoscele, scalena), di quadrate, di parallelogrammiche, di rettangolari, di pentagone, di esagone, e via dicendo.

Gli spigoli variano per relativa lunghezza, e ciò che più importa, *per il valore dell'angolo diedro* formato dalle due faccie che concorrono a formarli. Finalmente gli angoli solidi variano per il numero delle faccie componenti, e per la loro maggiore o minore acutezza od ottusità.

Si può dire determinata una forma poliedrica quando si conosce la posizione di tutte le sue faccie, riferite che esse sieno a *coordinate* convenientemente scelte.

S'immagina perciò nell'interno di ciascun poliedro un sistema di linee rette, le quali per semplicità e comodità si fanno passare per il centro di figura. Queste linee si chiamano *assi*; sono *assi cristallografici* quando i poliedri siano o rappresentino i cristalli.

Perchè una retta così concepita in un poliedro sia veramente un asse, deve soddisfare ad una necessaria condizione; deve essere *linea di simmetria;* vale a dire, deve essere disposta in tal modo che, oltre a passare per il centro, abbia simmetricamente ordinate, rispetto a se medesima, le faccie dell'intiero poliedro (1). In conseguenza di una tale con-

(1) Il concetto generale degli assi essendo quello di direzioni rettilinee anzichè di linee definite, si comprende come non sia necessaria nè possibile la loro precisa localizzazione in un solido. Trasportato anche a distanza da una forma, un dato sistema di assi può

Digitized by Google

dizione non può assegnarsi arbitrariamente ad un dato poliedro un sistema qualunque di assi; come pure un dato sistema di assi, trovato conveniente per alcune forme, può riuscire incompatibile per altre. Per esempio, in un ottaedro regolare si possono facilmente concepire tre linee di simmetria, ad angolo retto fra loro, di eguale lunghezza con intersezione comune al centro; basta unire gli angoli opposti dell'ottaedro medesimo (fig. 43). Questo sistema di assi si può immaginare parimente in un esaedro o cubo; basta unirne i centri delle faccie opposte e parallele (fig. 44); ed altresì in un dodecaedro pentagonale, unendo i punti mediani dei suoi

Figura 43.

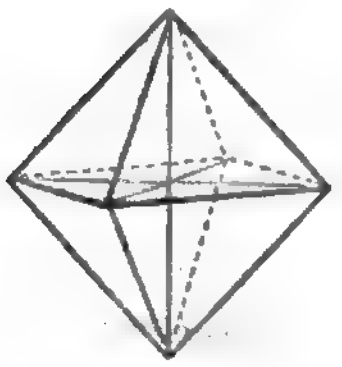
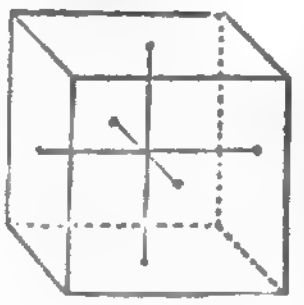


Figura 44.



spigoli opposti e paralleli (fig. 45); e così di seguito. Ma in un dodecaedro esagonale, in un ottaedro a basi rombe, in un parallelepipedo obliquo non sarà più possibile adottare quel medesimo sistema di assi. Nel dodecaedro esagonale si può ideare piuttosto agevolmente un sistema di quattro assi, tre dei quali in un piano, eguali di lunghezza, a 60° fra loro, e disposti in modo da unire gli angoli opposti, o i punti mediani degli spigoli opposti di quell'esagono che rappresenta la base comune delle due piramidi; il quarto, perpendicolare a quel piano e

Figura 45.

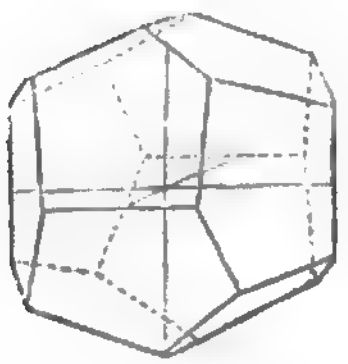
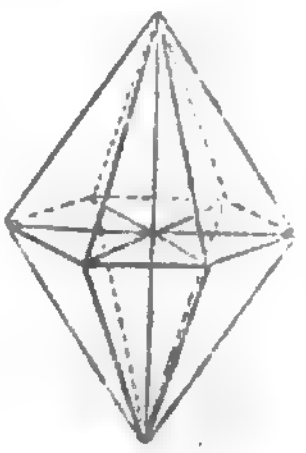


Figura 46.



congiungente i due apici opposti delle due stesse piramidi (fig. 46). E questo sistema di assi si potrà adottare pure in un prisma esagono (fig. 47), in un romboedro (fig. 48), ed in uno scalenoedro (fig. 49),

Figura 47.

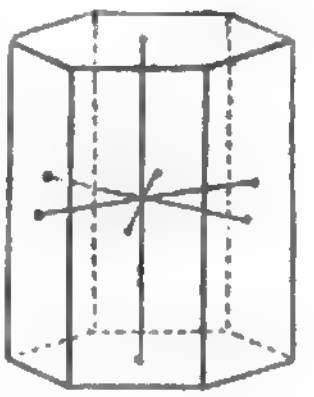
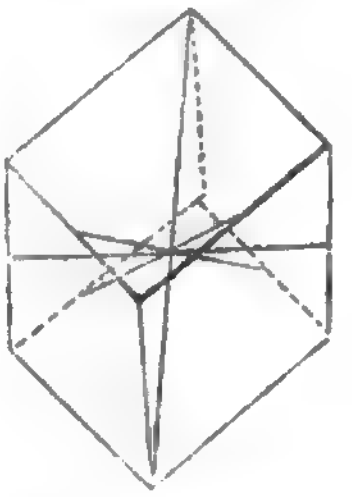


Figura 48.



come ben lo dimostrano le figure; invece nell'ottaedro a basi rombe ed in altre forme basteranno tre linee di simmetria perpendicolari fra loro, ma di differente lunghezza (fig. 50, 51); nel parallelepipedo obliquo tre linee di simmetria saranno pure di

Figura 49.

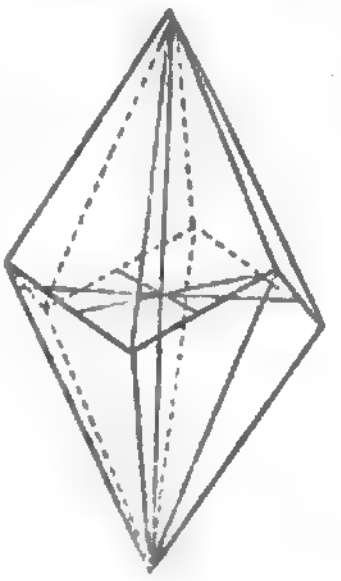
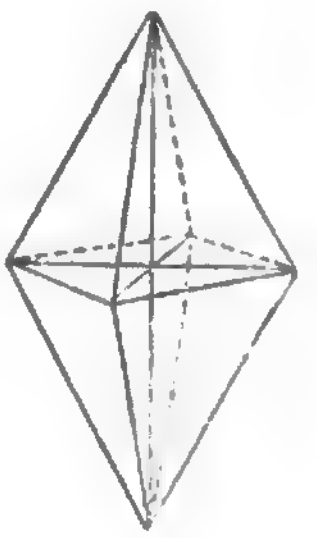
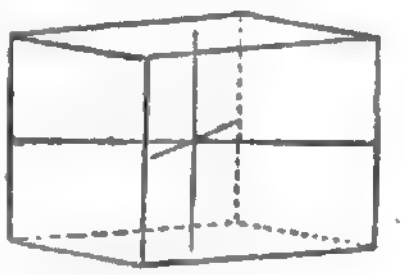


Figura 50.



diversa lunghezza, ma solamente due saranno perpendicolari, la terza sarà inclinata sopra una delle precedenti, con angolo variabile nelle diverse modalità di questo poliedro (vedi fig. 52).

Figura 51.



Riunendo in gruppi tutte le forme poliedriche e cristalline che ammettono in sè, per linee di simmetria, un medesimo sistema di assi, si ha ciò che vien detto un sistema cristallino.

Studiando la serie intiera delle forme cristalline, ed aggruppandole dietro il criterio dei loro sistemi di assi, giungesi a *sei sistemi cristallini*. Questi non

continuare perfettamente bene a darne i criterii geometrici e ad essere in piena simmetria rispetto ai suoi elementi. (Bombicci).

Digitized by Google

sono, per vero dire, così nettamente distinti fra loro come a prima vista può credersi; ragioni derivate da proprietà geometriche e da fisiche condizioni conducono anzi alla probabilità di un passaggio graduato fra i sistemi medesimi, se non di una fusione loro in un solo gruppo, del quale i sei tuttodì annoverati sarebbero speciali maniere di modificazione. Ma senza insistere sopra queste vedute, bisognose ancora di molto studio per acquistare qualche solidità e pregio nella scienza, e senz'altro considerare nei cristalli che la forma poliedrica, studieremo partitamente i sei sistemi, conservando così la classazione fino ad ora adottata.

Premettiamo alcune definizioni.

Si chiama *asse principale* di un poliedro la linea di simmetria, che suole rappresentarsi *verticale*, ponendo in conveniente posizione il poliedro, e che meglio vale ad esprimerne la particolare disposizione delle parti. *Assi secondarii* diconsi quelli che sono disposti in piani perpendicolari od obliqui intorno all'asse principale. Di questi, il 1° *secondario* è volto sempre verso l'osservatore.

Nei poliedri dove gli assi sono tre, eguali e perpendicolari, come nell'ottaedro, nell'esaedro, nel dodecaedro regolare, ecc., è arbitraria la scelta dell'asse principale e del 1° secondario. Altrettanto vale per i poliedri ad assi tutti disuguali e tutti diversamente inchinati fra loro.

Si considerano come *faccie eguali* o *della medesima specie* quelle faccie che in uno o più poliedri sono identicamente collocate rispetto agli assi; qualunque sia, del resto, la figura e la estensione relativa che ad esse può derivare dal loro reciproco incontro.

Si chiamano *forme semplici* quei poliedri, le cui faccie sono tutte della medesima specie, quindi identicamente collocate rispetto agli assi. In ciascun ottaedro regolare, per esempio, ogni faccia incontra tre assi a distanza uguale dall'origine, e sotto la stessa inclinazione; perciò ciascun ottaedro regolare è una forma semplice, e tale si mantiene anche quando pel processo d'accrescimento nelle cristallizzazioni, le sue faccie vanno sviluppandosi più da una parte che dall'altra, deformandosi così per diversa estensione.

Il criterio adunque della eguaglianza delle faccie e della semplicità delle forme risiede nella identità di posizione delle faccie medesime rispetto agli assi; è indipendente dalla loro figura e dalla relativa loro estensione.

Una forma semplice qualunque è sempre *convessa*, vale a dire senza angoli rientranti.

Si chiamano forme composte quelle che riuniscono faccie spettanti a più forme semplici; faccie che, derivando da differenti modificazioni di una forma fondamentale, trovansi disposte in più e differenti maniere rispetto agli assi. Per es., quando un decrescimento induce sugli angoli del cubo le faccie dell'ottaedro (fig. 53), o sugli spigoli dell'ottaedro le faccie del dodecaedro romboidale (fig. 54), o sugli spigoli del dodecaedro esagonale le faccie del prisma esagono (fig. 55), o viceversa (fig. 56), si hanno delle forme composte.

Figura 52.

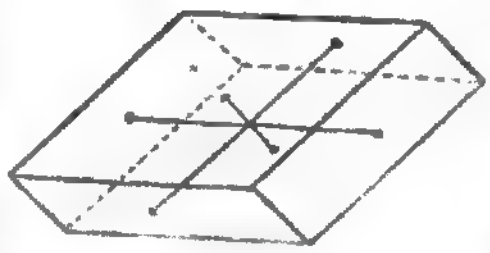


Figura 53.

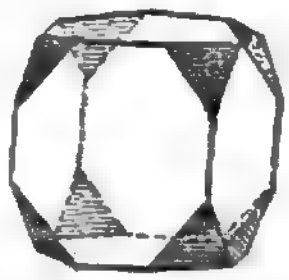


Figura 54.

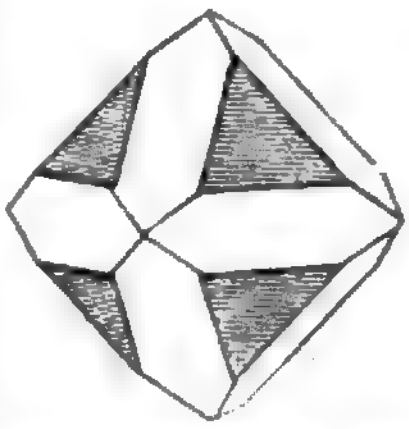


Figura 55.

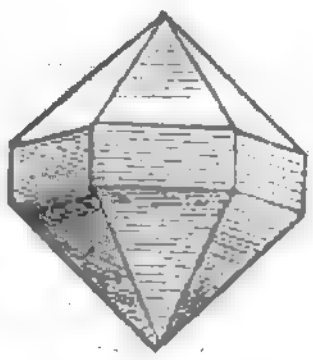
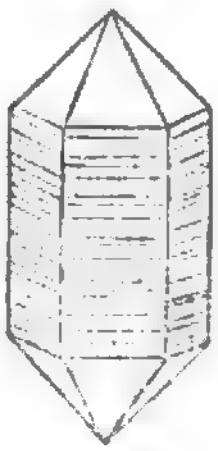


Figura 56.



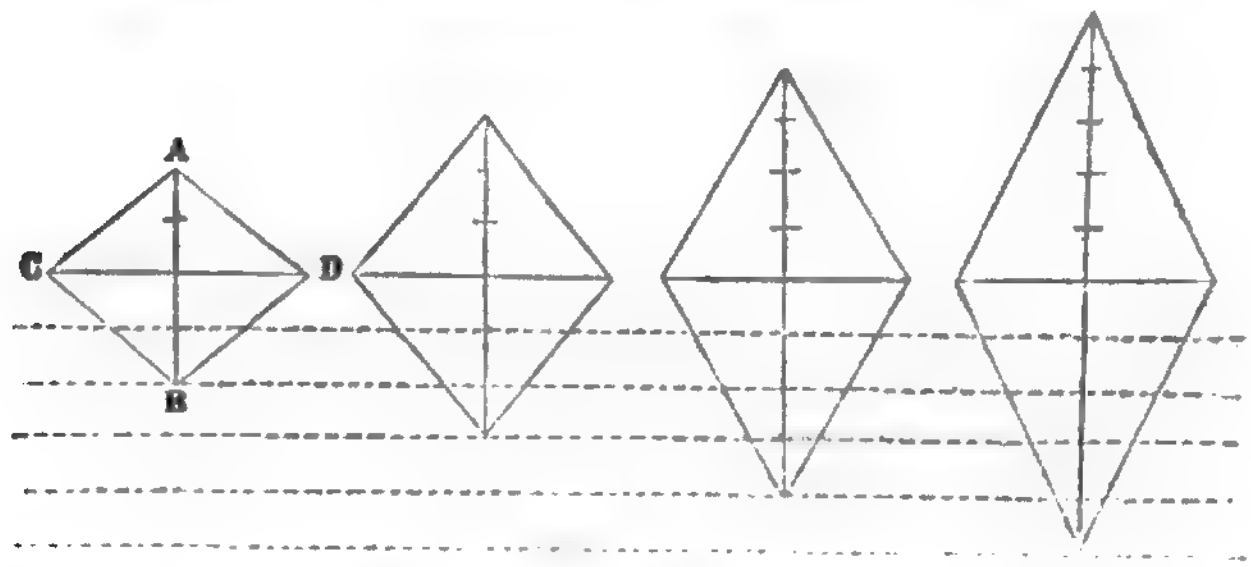
Quando gli assi di una forma cristallina sono disuguali, non esiste rapporto razionale fra le loro differenti lunghezze. Fra i tre assi, per esempio, di un rombottaedro può esistere un rapporto qualunque. Ma questo rapporto *si trova costante per tutti i rombottaedri omologhi di una data e medesima sostanza cristallizzata*, purchè sia eguale in tutti il valore degli angoli diedri corrispondenti, misurati ad una eguale temperatura. Una medesima sostanza, una data specie minerale può presentare una serie di rombottaedri differenti, acuti gli uni, ottusi gli altri, ciò che vedesi chiaramente nelle cristallizzazioni naturali di solfo. Si può scegliere perciò uno a piacere di tali rombottaedri e considerare i suoi assi come unità di confronto presso quelli *omologhi* dell'intiera serie. Così facendo, si pone in evidenza una importantissima e fondamentale legge di cristallografia; diffatti, riducendo in tutte le forme della serie il medesimo asse (il 1° secondario, per es.) all'unità di misura

Digitized by Google

si trova che le lunghezze degli altri *variano secondo quantità proporzionali*; ossia si verifica che i numeri esprimenti le variazioni delle relative lunghezze *sono razionali fra loro*.

Questa è la grande legge detta di *razionalità*, sulla quale giova insistere con un esempio. Sia la fig. 57 la sezione verticale di un ottaedro a base quadrata, dove la linea AB ne rappresenti l'asse principale, e la CD il 2° asse secondario. Fra AB e CD non esiste alcuna razionalità di lunghezza. Siano le figure 58, 59, 60 le sezioni di altri tre quadratottaedri della medesima specie, ossia della

Figura 57. Figura 58. Figura 59. Figura 60.



medesima sostanza. Si vede dalle figure che, preso un asse secondario come unità, esso venne ridotto in tutte quelle sezioni ad eguale lunghezza. Ne segue che nei quadratottaedri più acuti l'asse principale sarà di lunghezza maggiore, mentre sarà più breve nei quadratottaedri ottusi. Ebbene, le differenti lunghezze stanno ivi fra loro nei rapporti razionali semplicissimi di 4 : 6 : 8 : 10, ossia di 2 : 3 : 4 : 5, pigliando i parametri a semiassi (vedi le fig. citate). Sarebbe lo stesso il dire che l'asse del quadratottaedro più ottuso è $^3/_2$ di quello del più acuto, $^4/_3$ del precedente a questo, $^5/_4$ di quello che immediatamente vi consegue. Ad ogni modo la razionalità di quei rapporti è pienamente avverata, semprecchè istituiscansi le misure ed i calcoli sopra cristalli puri, *della medesima sostanza*, ed alla medesima temperatura.

In conclusione: *fra gli assi omologhi delle forme cristalline di ogni sostanza minerale si possono sempre verificare lunghezze eguali o fra loro esattamente proporzionali*. Sieno i tre assi x, y, z. Sia O il loro punto di origine comune, al centro di un cristallo; se una faccia di questo incontrerà i tre assi alle distanze $OA = a$, $OB = b$, $OC = c$, una faccia di diversa specie incontrerà i medesimi assi alle distanze ma, nb, pc, avendosi sempre:

$$a : b : c = ma : nb : pc.$$

A questa conclusione può giungersi tanto coll'osservazione diretta, quanto col ragionamento. Sappiamo che i cristalli sono aggregati di particelle fisiche, poliedre, la cui forma è costante per ciascuna sostanza originata nelle medesime condizioni. Sappiamo che le modificazioni, generatrici di una più o meno ricca serie di forme cristalline, sono dovute al sovrapporsi od al sopprimersi di strati e di file di quelle stesse particelle; prese perciò le dimensioni d'una particella qualsiasi del gruppo come unità di misura, è evidente che le dimensioni, qualunque esse siano, degli aggregati di eguali particelle saranno date da lunghezze multiple di quell'unità e perciò fra loro razionali. Ma emerge da questa considerazione un'altra importantissima conseguenza, il cui enunciato può tenersi in conto di vera legge cristallografica; siccome le varie forme di una data sostanza cristallina derivano dai decrescimenti operati od immaginati sopra una forma primitiva durante il suo accrescimento, così quando troviamo in una forma composta le faccie di un insieme di forme semplici, siamo certi che queste sono tutte costituite dalle medesime particelle e con eguale assettamento; che hanno perciò una eguale unità di misura; che i loro assi omologhi debbono essere proporzionali, e che, quand'anche tali forme semplici venissero teoricamente separate le une dalle altre, si manterrebbe inalterata la necessaria proporzionalità. Da ciò la legge detta *degli assi*, che presiede in certa guisa alle combinazioni delle forme cristalline di ciascun sistema. La legge degli assi suole enunciarsi così: *possono combinarsi fra loro quelle forme semplici i cui assi omologhi sono eguali o fra loro proporzionali*.

Gemiaati.

Oltre al caso molto frequente nei gruppi dei cristalli, della disordinata ed irregolare aggregazione dei cristalli medesimi, dovuta all'essersi formati a piccola distanza ed incontrati pel loro accrescimento, havvi una serie di casi importantissimi da conside-

Digitized by Google

rare, nei quali due o più individui cristallini unisconsi secondo determinate leggi e con relativa posizione ben definita.

Chiamasi *geminazione* l'aggregato di due cristalli in posizione definita; *asse di geminazione* la retta ideale, girando attorno alla quale uno dei due cristalli gemini, per un certo numero di gradi, si conduce ad essere parallelo all'altro; quest'asse è sempre perpendicolare ad una faccia possibile, o parallelo ad uno spigolo possibile, in ciascuno dei due gemelli: il piano, a cui è perpendicolare l'asse di geminazione, si chiama *piano di geminazione*, e si trova sempre disposto relativamente agli assi cristallografici secondo la legge di razionalità.

Dicesi *emitropia* la maniera di geminazione nella quale il parallelismo dei due gemelli viene ristabilito facendone ruotare uno rispetto all'altro per 180° intorno all'asse; si ha la *trasposizione* quando basta una rotazione di 60° per ottenere questo risultato medesimo.

In alcuni casi vedonsi i due cristalli gemini ridotti ciascuno alla metà, e come aderenti fra loro per un piano comune di geminazione (fig. 61): si hanno i geminati *per sovrapposizione;* in altri casi i due gemini si compenetrano reciprocamente come se rimanessero intieri, ed i geminati diconsi *di penetrazione* (fig. 62, 63). Finalmente nelle macle si ha l'apparente compenetrazione di due o più cristalli,

Figura 61.

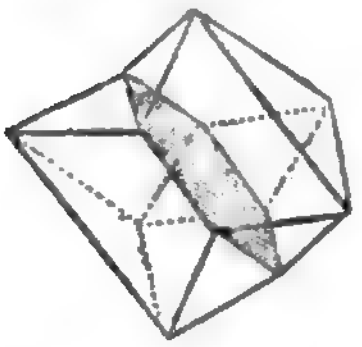
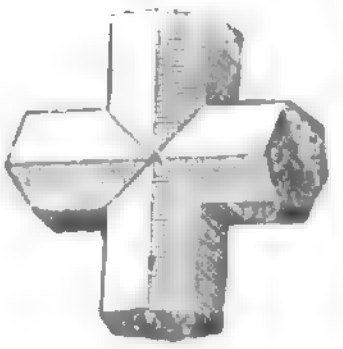


Figura 62.



simmetricamente ed analogamente disposti intorno ad un asse comune, che suol essere un asse cristallografico (fig. 64, 65, 66). In ogni caso di gemi-

Figura 63.

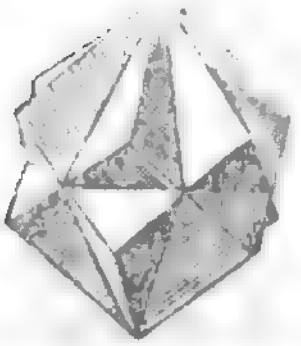


Figura 64.

nazione o di macle, le forme che vi si riferiscono presentano *angoli rientranti*.

Strie. — Derivando le modificazioni di una data forma fondamentale o primitiva dal *decrescere* secondo determinate norme degli strati di accrescimento, ne consegue per necessità che ciascuna faccetta prodotta da quelle modificazioni non è un vero piano,

Figura 65.

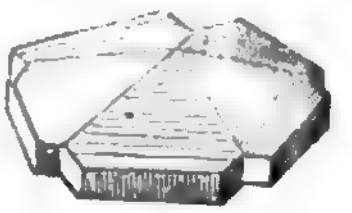
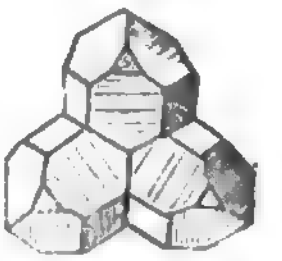


Figura 66.



bensì un sistema di gradini o di rilievi angolari tangenti ad un piano.

Se l'occhio potesse discernere quei gradini e quei rilievi, le faccie di modificazione ci apparirebbero sempre *striate*, o *sagrinate*, o *punteggiate*. Ma ogniqualvolta gli strati di accrescimento siano semplici, avendo la grossezza delle dimensioni della particella fisica elementare, saranno d'inconcepibile, nonchè d'invisibile tenuità; quindi le faccie che dipendono dal loro decrescere potranno sembrare perfettamente piane, levigate e liscie. Ciò nondimeno è frequentissimo fatto che il decrescimento abbia luogo non per istrati semplici di particelle, ma per *multipli* di strati, facendo passaggio alle aggregazioni regolari di cristalli, alle geminazioni, ecc. Il rapporto del decrescimento può restare invariato, possono farsi ben visibili ad occhio nudo i gradini o gli angoletti solidi del decrescimento medesimo, ed apparire così più o meno profondamente striate o punteggiate le faccie (fig. 67, 68).

Figura 67.

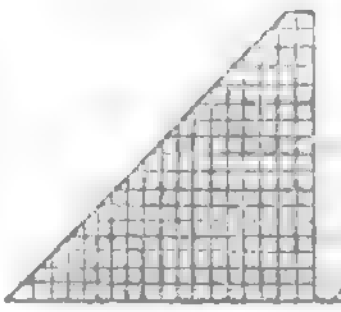
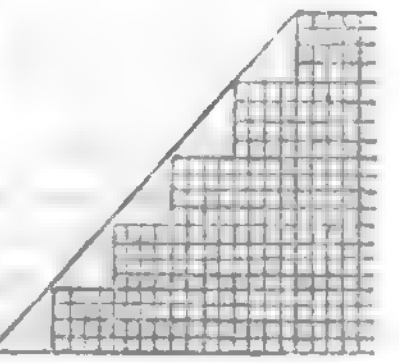


Figura 68.



Per esempio, il decrescimento dall'ottaedro regolare al rombododecaedro rende striate le faccie di quest'ultima forma parallelamente alle macrodiagonali delle faccie medesime, ciò che vedesi benissimo nei cristalli di magnetite (fig. 69). Il decrescimento dal pentagonododecaedro all'esaedro rende ciascuna faccia esaedrica striata parallelamente a due spigoli opposti, risultando le strie perpendicolari fra loro nelle faccie contigue (fig. 70); e per cause perfettamente analoghe si vedono certi scalenoedri striati

by Google

abitualmente con strie parallele agli spigoli laterali (fig. 71); certi prismi esagoni bipiramidati, striati

Figura 69.

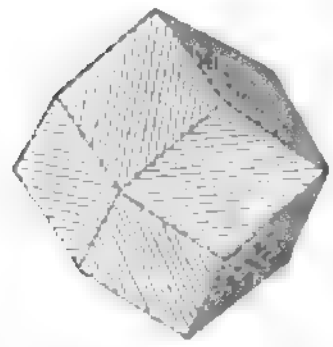
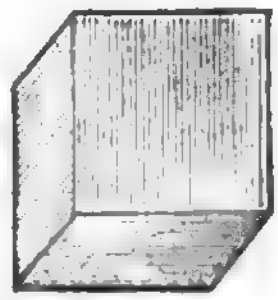


Figura 70.



quasi sempre orizzontalmente, ossia secondo piani paralleli alle basi (fig. 72).

Figura 71.

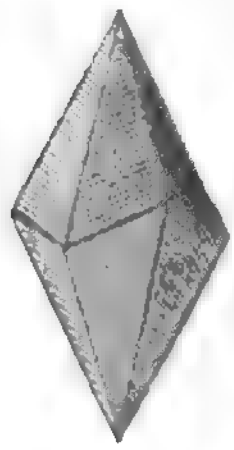
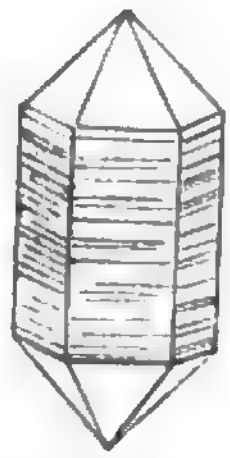


Figura 72.



Queste strie sono dunque quasi necessaria conseguenza del meccanismo che presiede all'origine delle faccie secondarie nei cristalli; costituiscono piuttosto una condizione normale dei cristalli medesimi, anzichè un carattère d'imperfezione od un'accidentalità. Riescono bene spesso caratteristiche, aiutano sempre la ricognizione delle forme cristalline e delle sostanze che le presentano.

Talvolta mediante le strie si riconosce che un cristallo, apparentemente unico, risulta dalla unione regolare di più cristalli aggruppati in numero determinato e secondo leggi geometriche; così i tre sistemi di strie parallele che vedonsi disposte a 60° sulle basi dei cristalli di cimofane del Connecticut, i quali sembrano prismi esagonali ed esagonododecaedri basati, pongono in chiaro l'unione di sei cristalli semplici, ciascuno con un sistema di strie basali, parallele alla brachidiagonale del prisma a base romba, scelto per forma primitiva (fig. 64).

Si hanno altre maniere di strie, ma di secondaria importanza; tali le strie di *sfaldatura*, dovute alle più facili e quasi effettuate separazioni di clivaggio. Le strie di *aggregazione* o di *composizione*, che dipendono dall'unirsi come in un fascio di molti cristalli allungati, o come in una pila di molti cristalli laminari.

Tremie. — Se nell'accrescere di un cristallo cessi per una causa qualunque il successivo deporsi dei nuovi strati presso le regioni centrali delle faccie, mentre invece ne prosegue la deposizione presso gli spigoli, ingrossato che sia il cristallo, le faccie ne appariranno scavate; e nel maggior numero dei casi, partendo dai margini esterni e salienti degli spigoli e scendendo al fondo delle cavità, si noteranno come tanti gradini paralleli agli spigoli stessi.

Queste cavità si dicono *tremie*, perchè di configurazione piramidale a guisa di tramoggia; si possono ottenere artificialmente, colle soluzioni di sal marino e col bismuto, a modo di esempio; ma bene spesso vedonsi effettuate sulle faccie dei cristalli naturali. Ne danno saggio molto frequente le cristallizzazioni del quarzo (varietà di Porretta e del Zillerthall) (fig. 73), della zigueline ottaedra di Chessy (fig. 74) e del sale comune (fig. 75). Adunque ancora le tremie sono un effetto immediato del

Fig. 73.

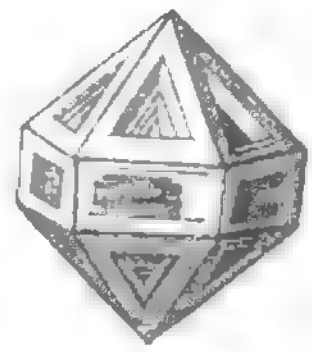
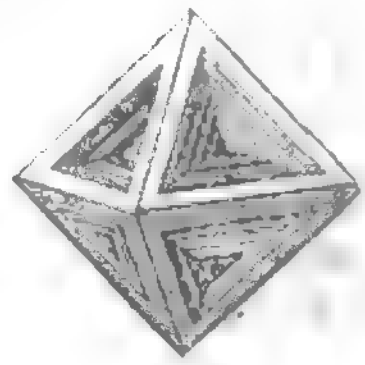


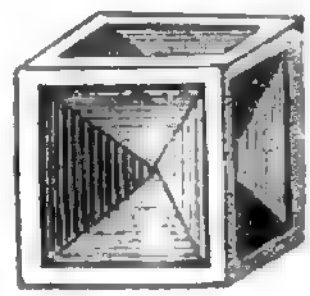
Fig. 74.



meccanismo stesso col quale i cristalli si generano e si accrescono di volume.

Curvatura delle faccie. — È generalmente simulata da un decrescimento graduato, di elementi piani, con margini o lati rettilinei, ma tale da ridurre gli spigoli salienti loro tangenti ad una superficie curva, il più delle volte variabile ed irregolare. Questo fatto si vede di frequente avverato nei cristalli di diamante, di selenite e di dolomia; non deve confondersi coll'attondamento dei cristalli per logorio o corrosione, ciò che suole osservarsi in quelli per lungo tempo fluitati. Si hanno poi cristalli curvi per l'addossarsi di elementi laminari, pianeggianti e regolari, con ispostamento lento degli uni rispetto agli altri, come si vede talora nei prismi del berillo (fig. 76) ed in quelli di una varietà di clorite (fig. 77).

Figura 75.

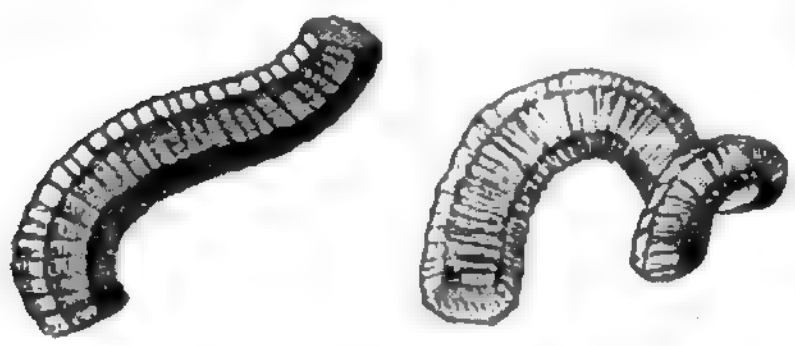


Impurità nei cristalli. — Abbiamo già considerato il caso della inclusione nei cristalli di quelle materie eterogenee che potessero trovarsi mescolate alle masse, od alle soluzioni, in attività cristallogenica. Se ne sono avvertiti eziandio i più notevoli

Digitized by Google

effetti. Perciò aggiungeremo solamente che nei cristalli naturalmente formatisi, come in quelli artificiali, possono vedersi incluse sostanze eterogenee,

Figura 76. Figura 77.



di qualsiasi natura, minerale od organica, le quali non avendo nessuna relazione chimica o geometrica coi cristalli medesimi, vi stanno come vere impurità.

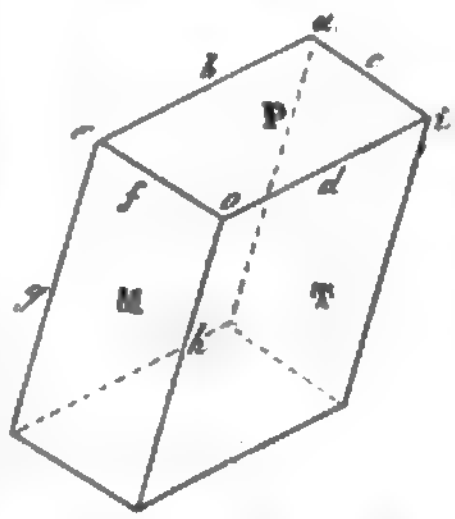
Il quarzo si vede talvolta rinserrare nei suoi limpidi cristalli clorite, rutilo, oligisto, solfuro di antimonio, mica, ecc., ocra di ferro, argilla, amianto, ecc. Così lo spato calcare include talora ocra di ferro, argilla, rame solforato, amianto ed altri minerali. La colorazione accidentale di tante sostanze cristalline è dovuta a materie eterogenee, non di raro di origine organica, come, per esempio, carburi d'idrogeno. Sembra dimostrato che questo sia il caso della maggior parte delle gemme, dello spato fluore e del salmare rossastro e violetto.

Notazioni cristallografiche.

La posizione di una data faccia rapporto ai suoi assi si rappresenta con simboli ai quali la legge di razionalità consente una semplice forma ed un esatto significato. Ne risultano tante notazioni quante sono le forme cristalline possibili; ciascuna notazione comprendendo i simboli che spettano alle faccie componenti la forma cui si riferisce.

Non tutti i cristallografi adottano il medesimo modo di notazione cristallografica, basato cioè sullo stesso principio. Per esempio, l'Haüy, nel sistema di notazione da esso inventato, si fondò sulla teoria dei decrescimenti, e stabilì che ciascuna modificazione, effettuata sopra un elemento geometrico di una forma qualsiasi, debba rappresentarsi colla lettera stessa di quel tale elemento, accompagnata da un esponente che indichi di quante file di particelle ciascuno strato (avente una particella di grossezza) è in diminuzione sopra il precedente. Per esempio, dato uno spigolo b, una faccia che vi si sostituisca in causa di un decrescimento di una sola fila di particelle per ogni strato semplice, sulla base, sarà notata b^1. Se la faccia fosse dovuta ad un decrescimento di strati sulla base, ciascuno di tre particelle di grossezza, ed in diminuzione gli uni sugli altri di due file di particelle, il simbolo ne sarebbe $b^{1/3}$. Per togliere ogni dannosa arbitrarietà nella scelta delle lettere pei simboli, l'Haüy immaginò di assegnare alle tre faccie diverse del solido fondamentale o primitivo le lettere P, M, T, che appunto ricordano il vocabolo *primitivo*. Assegnò le consonanti b, c, d, f, g, h agli spigoli; le vocali a, e, i, o agli angoli solidi; la stessa lettera spetta agli eguali elementi. Questo viene pienamente messo in evidenza nel caso generale di una forma primitiva prismatica doppiamente obliqua, rappresentata nella figura 78.

Figura 78.



In questo medesimo caso, giova considerare la notazione di una faccia nascente sopra gli spigoli laterali non basali; per esempio, sopra lo spigolo h sia x l'esponente che indica il decrescimento; se questo ha luogo sulla faccia destra T, s'indicherà con h^x; se sulla faccia sinistra M, s'indicherà con ${}^xh$.

Debbono pure farsi alcune avvertenze per le notazioni delle faccie modificatrici degli angoli. Ammesso che la sovrapposizione delle lamine o strati di particelle facciasi sempre sulla base P, se il decrescimento è intermediario, giova lasciare la notazione mediante il simbolo che spetta all'angolo modificato, e scrivere semplicemente fra parentesi il segno (b^m, d^n, h^p), dove m, n, p rappresentano le lunghezze espresse in parametri, alle quali la faccia data interseca gli spigoli b, d, h a partire dall'angolo stesso.

Altri cristallografi, partendo da punti di vista essenzialmente geometrici, adottarono altre notazioni, vantaggiose assai per le ricerche cristallografiche, nelle quali il simbolo di una faccia può derivarsi dalla sua equazione.

Il Weiss, per esempio, chiama A, B, C i tre assi, e ne pone l'origine al centro del cristallo. I parametri sono indicati con a, b, c, ciascuna faccia venendo espressa col rapporto delle lunghezze cui essa va ad incontrare gli assi; quindi con $ma : nb : pc$; ed ammettendo di far passare la faccia ad una distanza parametrica che sia eguale all'unità di uno di quegli assi, si ottiene un segno della forma:

$$\frac{m}{p}a : \frac{n}{p}b : c,$$

nel quale sono ridotti a due i coefficienti numerici. Apponendo degli apici ai parametri, quando quel segno generale possa rappresentare più faccie da

Digitized by Google

doversi distinguere, lo si rende perfettamente applicabile ai singoli casi speciali.

Per dare esempio di questa notazione applicata a qualche forma cristallina, prenderemo alcuni poliedri regolari. Nell'ottaedro regolare ciascuna faccia incontra i tre assi secondo eguali parametri (fig. 79); gli assi sono eguali, ed hanno perciò lo stesso simbolo a; quindi $a : a : a$ è la notazione del nominato ottaedro. Nell'esaedro regolare ciascuna faccia incontra normalmente un asse ed è parallela agli altri due (fig. 80); gli assi sono pure eguali fra

Figura 79.

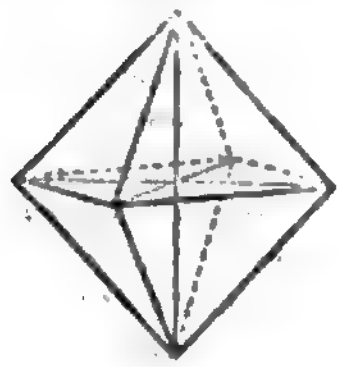
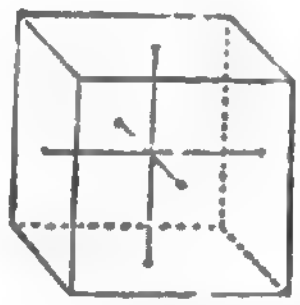


Figura 80.



loro, ed hanno il medesimo simbolo a pei loro eguali parametri, quindi la notazione delle faccie dell'esaedro sarà $a : \infty a : \infty a$.

Il dodecaedro romboidale (fig. 81) ammette pure tre assi eguali, del medesimo simbolo. Le sue faccie incontrano due assi, secondo eguali parametri, e sono parallele al terzo asse; avranno quindi per notazione $a : a : \infty a$.

Il trapezoedro (icositetraedro a faccie trapezoidali) (fig. 82) presenta esso pure eguali i tre assi, perpendicolari fra loro; ciascuna delle sue faccie ne

Figura 81.

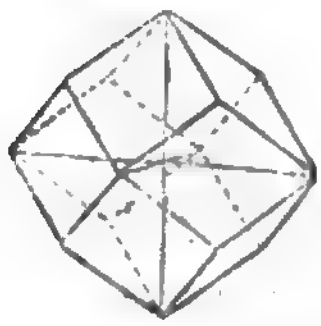
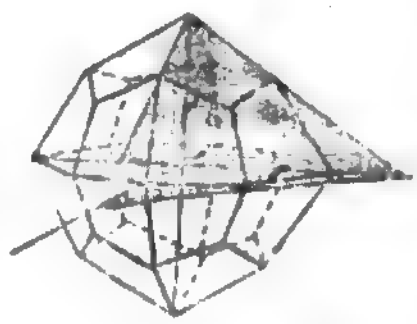


Figura 82.



incontra direttamente uno, a distanza parametrica presa per unità; ma soltanto se venga estesa incontra il prolungamento degli altri due, a distanze eguali fra loro, ma più grandi della unità; perciò $a : ma : na$ sarà la notazione di questo trapezoedro, potendo essere $m = 2$, $m = 3$, sempre però eguale ad un numero intiero.

Ogni faccia del tetracontaedro (fig. 83) incontra direttamente uno dei tre assi eguali e perpendicolari di questo solido a 48 faccie; ma incontra il prolungamento degli altri due, a diverse distanze parametriche, se venga sufficientemente estesa; le appartiene quindi la notazione generale $a : ma : na$, nella quale m ed n pigliano valori numerici intieri e razionali nei singoli casi che si verificano in natura. Finalmente, adducendo anche l'esempio delle faccie terminali di un prisma a base romba (fig. 84), vediamo che queste faccie incontrano normalmente l'asse principale C, e sono parallele ai due assi secondarii A e B. Perciò le

Fig. 83.

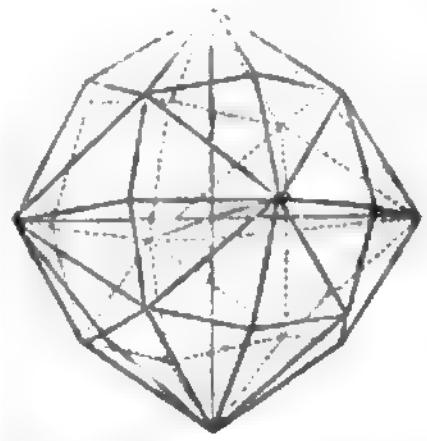
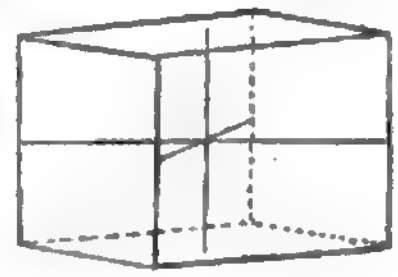


Figura 84.



medesime faccie, in un dato prisma, avranno per notazione $\infty a : \infty b : c$.

Whewell e Miller sostituiscono ai coefficienti numerici delle faccie m, n, p secondo Weiss, cogli inversi $\frac{1}{m}$, $\frac{1}{n}$, $\frac{1}{p}$; ed invece di designare esplicitamente gli assi, preferiscono una convenzione sull'ordine dato ai coefficienti, il primo riferendosi, per esempio, al 1° asse secondario, il secondo al 2° asse secondario, il terzo all'asse verticale. Ambedue questi cristallografi adottano quattro assi pel sistema esagonale; il quarto asse così aggiunto può riguardarsi superfluo dal punto di vista puramente geometrico; ma non si può a meno di adottarlo, di concepire, cioè, nei cristalli esagonali tre assi secondarii a 60° fra loro, per la cui intersezione al centro passa poi perpendicolarmente l'asse principale, ogni qualvolta voglia tenersi conto delle simmetrie proprie di tali cristalli, nel senso della loro struttura, delle loro fisiche proprietà, e delle loro analogie con quelli del sistema dimetrico.

La descrizione delle forme semplici e fondamentali di ciascun sistema è preceduta dal prospetto dei simboli che loro spettano, quali si adottarono dall'Haüy, dal Naumann, dal Weiss e dal Miller.

Misura delle incidenze delle faccie nei cristalli.

Per conoscere le proprietà geometriche di una forma cristallina, ed in generale di un poliedro, e per determinare la posizione e la lunghezza relativa dei suoi assi, bisogna prima di tutto misurarvi gli angoli d'inclinazione reciproca delle faccie, riconoscere quindi la distribuzione di queste faccie nelle

Digitized by Google

zone del poliedro medesimo, ed infine calcolare i rapporti dei parametri. Giova altresì rappresentare graficamente le posizioni reciproche delle faccie di ciascun poliedro che si considera, onde farsene a colpo d'occhio una sufficiente idea.

L'incidenza delle faccie, ossia il valore dell'angolo diedro che esse formano incontrandosi due a due, si misura coi *goniometri*; la posizione rispettiva delle faccie si rappresenta colle proiezioni, e più generalmente colla *proiezione stereografica*.

Il goniometro più semplice è quello detto di Carangeot, ed anche goniometro a compasso, di applicazione, ecc. Consiste in due piccole sbarre di acciaio *ab* e *df* (fig. 85), imperniate nel mezzo del diametro di un semicerchio graduato e diviso in 180°. Di tali sbarre o *alidade*, una soltanto, la *df*, può ruotare intorno al pernio comune C, restando l'altra fissa parallelamente al diametro del cerchio, ove segna lo zero della graduazione. Ambedue possono scorrere sul pernio, nel senso della loro lunghezza, mediante le fenditure *gh*, *ik*, *dl*. Applicate che sieno queste alidade sulle due faccie che formano l'angolo da misurare, in maniera che lo spigolo tocchi l'angolo interno delle alidade medesime e sia perpendicolare al piano dello strumento, il numero dei gradi segnati dall'alidada mobile sul quadrante darà il valore cercato.

Questo goniometro non si presta a misure alquanto esatte se non in quei rari casi di cristalli voluminosi e con faccie perfettamente piane e levigate.

Risultati molto più esatti si ottengono dai goniometri così detti *a riflessione*, ogniqualvolta le faccette dei cristalli da misurare siano tanto lucenti e nitide da riflettere distintamente la luce, e quindi le immagini degli oggetti. In tal caso anche i piccolissimi cristalli, con faccette appena visibili ad occhio nudo, possono pure venir misurati. I principali sono quelli di Wollaston, di Babinet, di Mitscherlich e di Adelmann. Il primo è fra i più usitati e di costruzione relativamente molto semplice; si fonda, al pari degli altri, sopra questo principio: dato un angolo diedro δ, costituito da due faccie atte a riflettere la luce (F, F', fig. 86), e determinata la posizione di una di esse mediante la coincidenza sulla sua superficie di due diverse immagini fisse, se condurremo, con un moto di rotazione intorno ad un asse invariabile A, la seconda faccia nel piano in cui stava la prima, basterà conoscere il numero dei gradi della rotazione compiutasi per conoscere il numero dei gradi dell'angolo cercato, essendo l'uno complemento dell'altro. Molti cristallografi d'oggidì preferiscono di usare nel calcolo l'angolo stesso di rotazione, che equivale a quello formato dalle perpendicolari abbassate da un dato punto interno dell'angolo cercato sulle due faccie che lo costituiscono. Dietro questo principio, l'apparecchio dovrà essenzialmente comporsi di un sostegno P (fig. 87), con articolazione, e connesso ad un asse di rotazione *a*A, sul qual sostegno devesi attaccare il cristallo in modo che lo spigolo dell'angolo cercato sia *esattamente parallelo* all'asse di rotazione medesimo; di un disco graduato D, pel cui centro passa perpendicolarmente l'asse di rotazione, aderendovi a fregamento e potendo accompagnarlo nel suo moto, ovvero restar fermo mentre l'asse gira insieme al cristallo; si hanno perciò due manubrii, uno N per l'asse del sostegno, l'altro M per la rotazione simultanea dell'asse e del disco graduato; finalmente di un verniero fisso V, posto in presenza del disco per indicarne i gradi di spostamento.

Queste parti sono sostenute da una colonnetta C, sopra una piattaforma, suscettibile di essere messa orizzontale mediante tre viti di livello. Adoperando questo goniometro si procede così: si fissa il cri-

Figura 85.

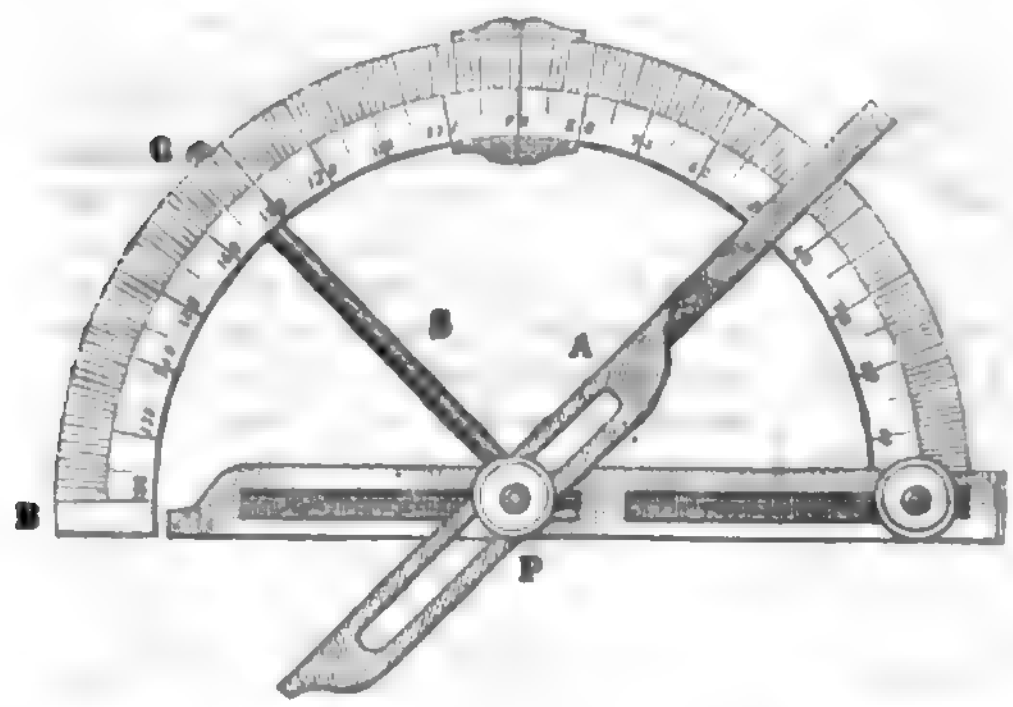
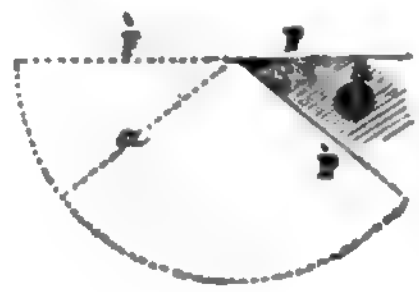
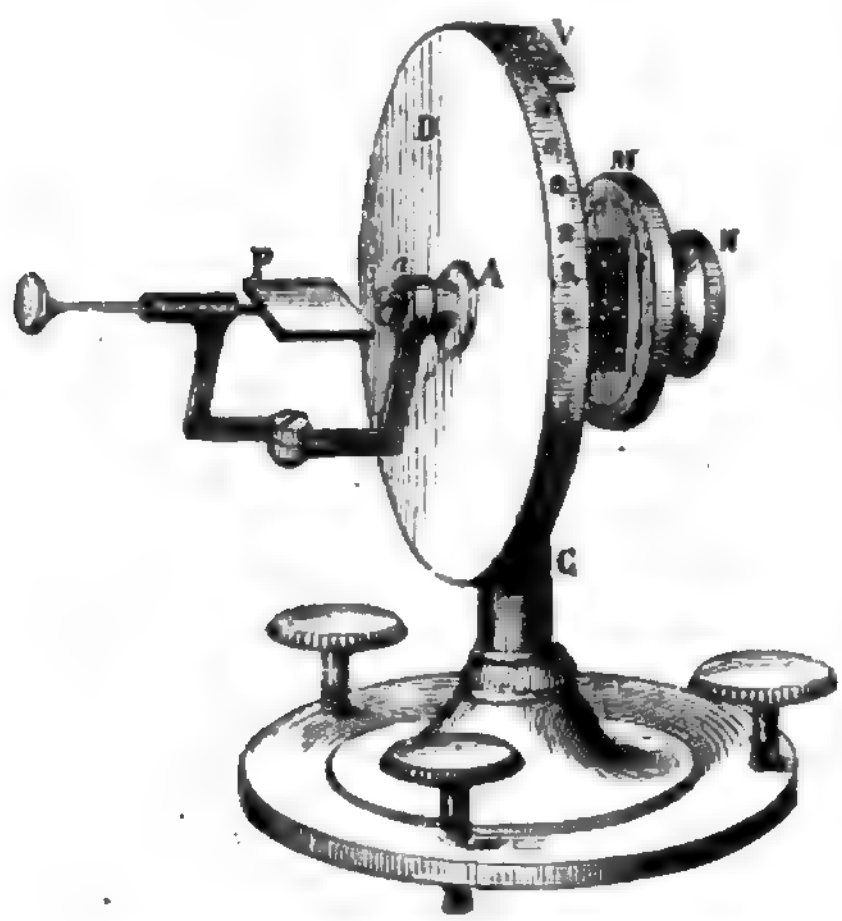


Figura 86.



stallo sul relativo sostegno, tenendo lo spigolo dell'angolo da misurare parallelo e vicino più che si può all'angolo di rotazione. Si verifica questo necessario parallelismo collocandosi collo apparecchio davanti ad una finestra, e cercando di veder bene sopra una delle due faccie dell'angolo del cristallo l'immagine di una delle sbarre orizzontali dei vetri, o qualsiasi altra immagine con linee orizzontali

Figura 87.



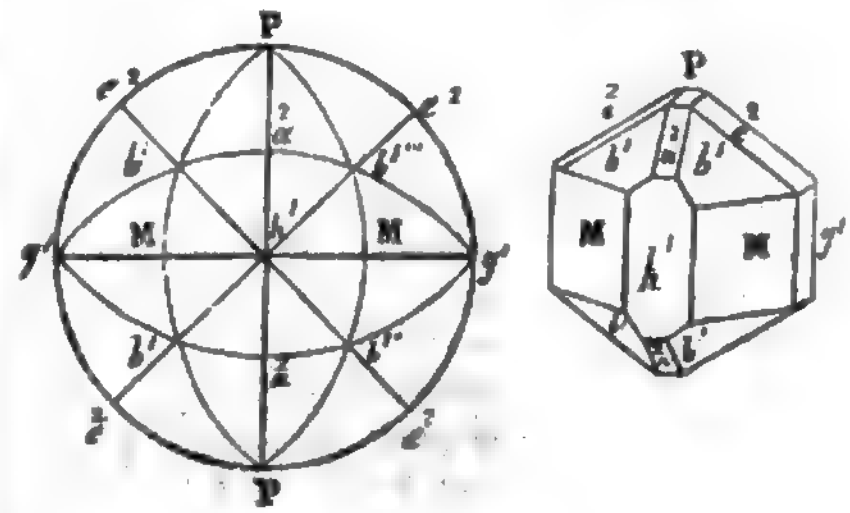
bastantemente distinte; avendo poi disposto presso il goniometro un'altra linea orizzontale e parallela alla prima, per esempio una retta tracciata in nero sopra una carta bianca, si fa muovere il manubrio del sostegno per condurre l'immagine veduta per riflessione a coincidere con quella direttamente veduta, l'occhio restando immobile e molto vicino al cristallo. Si modifica la posizione del cristallo finchè non si ottenga l'esatto parallelismo delle due immagini sopra ambedue le faccie contigue dell'angolo da determinare.

Resta da eseguire la più facile operazione, vale a dire, condotto allo zero del verniero fisso lo zero del disco, si fanno coincidere le due mire parallele sopra una delle due faccie, e colla simultanea rotazione del sostegno e del disco graduato si conduce l'altra faccia a presentare all'occhio immobile la medesima coincidenza. I gradi di spostamento segnati dal verniero danno il supplemento dell'angolo che si volle misurare.

Non descriveremo qui tutte le minute ma pure utilissime precauzioni da pigliarsi in questa pratica, e quegli artifizii cui si ricorre per garentire l'esattezza delle misure che ne risultano. Avvertiremo solo che si può facilmente riconoscere col goniometro quali faccie di un dato cristallo *sono in zona*, vale a dire, fanno parte di un sistema avente un asse comune; sono diffatti in zona tutte le faccie sulle quali vedesi mantenuto il parallelismo delle due mire durante una medesima rotazione. Per riconoscere le zone giova altresì profittare della riflessione di un punto luminoso sulle faccie, operando in un luogo oscuro; faranno parte di una medesima zona tutte quelle faccie sulle quali apparirà l'immagine di quella luce, nel piano che passa per la sorgente luminosa e per l'occhio dell'osservatore, e che è perpendicolare all'asse di rotazione dell'apparecchio.

Dicesi *proiezione stereografica di una sfera* quella che si ottiene sopra un suo piano diametrale, mediante visuali condotte dal polo di questo stesso piano. Le quistioni, relative al calcolo dei cristalli ed alla maggior parte dei problemi cristallografici, ricevono una considerevole facilitazione rappresentando le faccie mediante i loro poli, vale a dire, mediante quei punti, nei quali una normale ad una faccia incontra la superficie di una sfera descritta intorno al cristallo con un centro comune. Proiettando stereograficamente la sfera coi diversi poli che essa porta, si consegue una rappresentazione del cristallo, dalla quale sarà facile dedurre quali siano i triangoli sferici che si dovranno risolvere. I poli delle faccie di una medesima zona debbono trovarsi sopra un medesimo circolo massimo, il quale proiettasi nella figura come un arco di cerchio o come una retta, che passa per punti situati alle estremità di uno stesso diametro del circolo di proiezione. La proiezione stereografica della figura 88 rappresenta per mezzo dei relativi poli la posizione delle faccie del cristallo trimetrico della figura 89.

Figura 88. Figura 89.



Tenendo conto delle linee di proiezione si facilita grandemente la costruzione delle figure, basandosi sulla regola delle zone. Eccone un esempio.

Nella proiezione precedente, supponiamo che

Digitized by Google

gli angoli b^1, $b^{1'}$, e b^1, $b^{1''}$ siano conosciuti, si ha $g^1 b^1 = 90° - \frac{1}{2}(b^1 b^{1'})$.

Nel triangolo rettangolo $g^1 b^1 M$, è noto il lato $b^1 M_1 = \frac{1}{2}(b^1 b^{1''})$; si calcolerà quindi facilmente il lato $g^1 M$, e si avrà MM, vale a dire l'angolo del prisma.

Il triangolo rettangolo $b^1 a^2 h^1$ ci dà $a^2 h^1 = \frac{1}{2}(a^2 a^2)$; ed il triangolo rettangolo $b^1 e^2 g^1$ ci dà parimente $e^2 g^1 = \frac{1}{2}(e^2 e^2)$.

Riferendosi adesso alla figura 89 *bis*, si rileva che

$$\text{tang. } \frac{1}{2} \text{ MM (}\textit{angolo delle faccie}\text{)} = \frac{a}{c}$$

$$\text{cot. } \frac{1}{2}(e^2 e^2) = \frac{a}{\frac{1}{2} h}$$

$$\text{cot. } \frac{1}{2}(a^2 a^2) = \frac{a}{\frac{1}{2} h}.$$

Il lato della base $b = \sqrt{a^2 + c^2}$,

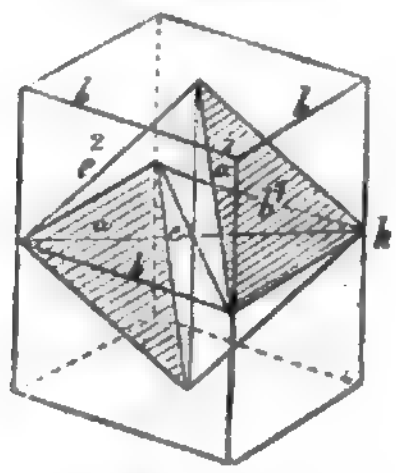
donde $\frac{b}{h} = \sqrt{\text{cot.}^2 \frac{1}{2}(e^2 e^2) + \text{cot. } \frac{1}{2}(a^2 a^2)}$,

che è il rapporto delle *dimensioni della forma primitiva*.

I sistemi cristallini.

Gli assi cristallografici debbono essere, come già abbiamo avvertito, *linee di simmetria*. Non possono

Figura 89 *bis*.



perciò serbare nelle differenti forme della copiosissima serie dei cristalli condizioni *costanti* di *posizione*, *numero* e *relativa lunghezza*. Diffatti, mentre in certe forme sarà possibile un sistema di linee di simmetria, composto, a modo d'esempio, di tre rette, eguali e perpendicolari fra loro; in altre forme, queste tre rette, pur restando reciprocamente perpendicolari, dovranno assumere differenti lunghezze; in altre forme dovranno eziandio ridursi oblique fra loro, ed in altre forme potranno richiedersi quattro linee di simmetria per comporne il più conveniente sistema.

Da questo ebbero origine quei gruppi di cristalli che si dissero *sistemi cristallini*; se ne ammettono generalmente *sei*, dei quali ecco le speciali caratteristiche:

I. 3 assi: eguali, perpendicolari fra loro.
II. 3 assi: 2 eguali, il 3° diseguale, perpend. fra loro.
III. 4 assi: 3 eguali, il 4° diseguale, 3 a 60°; il 4° perpendicolare sul loro piano.
IV. 3 assi: diseguali, perpendicolari fra loro.
V. 3 assi: diseguali, due perpendicolari, uno obliquo.
VI. 3 assi: diseguali; tutti obliqui fra loro.

Non si potrebbe peraltro affermare che un tale criterio di classazione delle forme cristalline, desunto dalle caratteristiche dei loro assi, sia veramente assoluto; sarebbe imprudente l'affermare che una distinzione completa esista fra le forme cristalline di differenti sistemi, e che vi sia impossibile ogni transazione o graduato passaggio. Sembra anzi probabile, che le forme poliedriche di certi sistemi possano riguardarsi siccome date dalla aggregazione di forme proprie a sistemi diversi. Tuttavia non giova insistere adesso sopra questo argomento, il quale non è che segnalato appena alle investigazioni della scienza. Solo devesi osservare come sia facile e vantaggiosa la riunione dei sei sistemi in tre soli gruppi, in vista della maniera di generale simmetria che gli elementi geometrici delle forme offrono rispetto al loro centro ed all'asse principale. Nel primo sistema, tutti quegli elementi, *faccie*, *spigoli*, *angoli*, sono sempre simmetricamente collocati intorno ad un punto centrale, origine comune dell'asse principale e dei secondarii; le rispettive loro distanze da questo punto sono eguali, hanno cioè una sola misura comune. Può dirsi *isometrico* questo gruppo, che coincide col solo primo sistema cristallino. Nel 2° e 3° sistema gli elementi sono simmetricamente disposti attorno dell'asse principale; perciò due specie di misura, una per questo asse medesimo, l'altra per gli assi secondarii (2 o 3), sempre eguali fra loro; nei sistemi 4°, 5°, 6° la simmetria degli elementi geometrici si riferisce alle tre linee di simmetria, ciascuna delle quali ha le sue *zone di faccie*.

Riconoscendo nelle forme del primo gruppo una disposizione *sferica*, potendo esse facilmente concepirsi inscritte in una sfera o circoscritte ad essa, si ravvisa tosto nelle forme del secondo gruppo una disposizione di *ellissoide di rivoluzione*, ed in quelle del terzo di *ellissoide non di rivoluzione*.

Dietro tali argomenti troviamo opportuna la seguente ripartizione dei sistemi cristallini:

Digitized by Google

		Sinonimi.
1° *Gruppo.* — Isometrico....	Sistema monometrico (Dana)	Cubico (Dufrénoy. Regolare (Rose). Sferoedrico (Weiss). Ottaedro regolare (Haüy). Tetraedrico (Beudant). Tessulare (Mohs). Tesserale (Naumann).
2° *Gruppo.* — Dimetrico.....	Sistema tetragonale (Naumann)	Dimetrico (Dana). Prisma retto a base quadrata (Dufrénoy e Beudant). Quadratottaedro (Rose). Binosingulasse (Weiss). Ottaedro a base quadrata (Haüy). Piramidale (Mohs).
	Sistema esagonale (Naumann)	Esagonale (Dana). Romboedrico (Dufrénoy, Beudant, Haüy). Esagono dodecaedro (Rose). Singulasse (Weiss). Romboidale (Mohs).
3° *Gruppo.* — Trimetrico....	Sistema orterombico (Naumann)	Trimetrico (Dana). Prisma retto, rettangolare (Dufrénoy, Beudant). Rombottaedro (Rose). Singulasse (Weiss). Ottaedro a base rettangolare (Haüy). Prismatico (Mohs).
	Sistema clinorombico o monoclino (Naumann)	Monoclino (Dana). Prisma obliquo (Dufrénoy). 5° sistema (Rose). Unitario (Weiss). Prisma a base obliqua simmetrico (Haüy). Prisma obliquo a base rettangolare (Beudant). Emiprismatico (Mohs).
	Sistema triclino (Naumann)	Triclino (Dana). Prisma obliquo non simmetrico (Dufrénoy, Haüy). 6° sistema (Rose). Ternosingulasse (Weiss). Prisma obl. a base obliquang. rettang. (Beudant). Tetartoprismatico (Mohs).

1° *Gruppo.* — Isometrico.

Nelle forme di questo gruppo a sistema tutte le parti sono simmetricamente disposte intorno ad un punto centrale, ove si suppone l'origine degli assi. Questi assi sono *tre, eguali e perpendicolari* fra loro.

Prevale quindi nel sistema medesimo il carattere sferico, che si rivela altresì nella forma complessiva di alcuni dei poliedri che vi si riferiscono.

La luce, il calore, l'elasticità, le forze fisiche in generale vi si propagano e vi agiscono egualmente in tutte le direzioni. I cristalli ne sono monorifrangenti, purchè non se ne turbi, con isquilibrii di temperatura, o con pressioni diverse in diverse parti, la inerente omogeneità.

Vi si annoverano quattordici forme semplici, nelle quali il numero delle faccie è notato nella serie dei sei numeri che appresso:

4, 6, 8, 12, 24, 48.

Si dicono perciò tetraedro, esaedro, ottaedro, dodecaedri, icositetraedri, tetracontaedri. L'icosae-

Digitized by Google

dro regolare della geometria, con 20 faccie triangolari equilatere (fig. 90), non è possibile in cristallografia.

Artificialmente si possono dividere nelle due categorie *omoedriche* ed *emiedriche*; ma ciò non è necessario.

Giova assumere per forma fondamentale l'ottaedro

Figura 90.

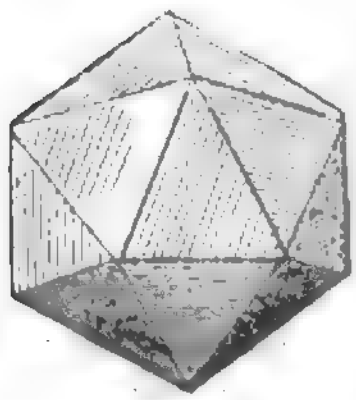
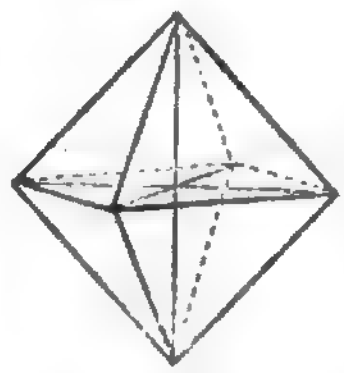


Figura 90 *bis*.



regolare (fig. 90 *bis*), derivando dalle modificazioni dei suoi angoli e dei suoi spigoli tutte le altre forme semplici del sistema. Siccome tutte queste forme risultano di faccie che incontrano perpendicolarmente od obliquamente uno, due o tre assi, essendo necessariamente parallele agli assi non incontrati, ne segue che la notazione più generale sarà quella di una faccia che incontri tutti i tre assi a diverse distanze, perciò di forma $a : ma : na$, dalla quale possono derivarsi tutte le altre possibili, sostituendo ad m e ad n, separatamente od insieme, i valori numerici somministrati dalle misure e dal calcolo, e facendoli altresì eguali ad 1 e ad ∞, ed eguali fra loro. Ciò si rileva facilmente dal prospetto che segue, ove le notazioni delle faccie del primo sistema, adottate dai varii autori, sono poste in immediato confronto. Avvertasi che le notazioni delle faccie nelle forme emiedriche sono identiche a quelle delle omoedriche: si sogliono distinguere preponendovi il simbolo frazionario $\frac{1}{2}$.

Notazioni del sistema isometrico.

Forme omoedriche	Weiss	Naumann	Miller	Haüy
Esaedro	$a : \infty a : \infty a$	$\infty O \infty$	100	P
Ottaedro	$a : a : a$	O	111	a^1
Rombododecaedro . .	$a : a : \infty a$	∞O	110	b^1
Tetrassaedro.	$a : m a : \infty a$	$\infty O n$	$u v 0$	b^n
Triaottaedro	$a : a : m a$	$m O$	$u u w$	$a^{\frac{1}{m}}$
Icositetraedro	$a : m a : m a$	$m O m$	$u w w$	a^m
Esaottaedro	$a : m a : n a$	$m O n$	$u v w$	$\left(b^{\frac{1}{m}}, b^{\frac{1}{n}}, b^{\frac{1}{m}}\right)$

NB. Nel tetraedro m si è trovato $= 1\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2}, 2, 3$.

Nel triaottaedro $m = 1\frac{1}{2}, 2, 3$. Nell'icositetraedro $m = 2, 3$. Nei tetracontaedri (esaottaedro, ottoesaedro, tetradodecaedro) $m : n = 2 : 3$, $3 : 4$, $2 : 4$, $3 : 7$, per $a = 1$.

2° *Gruppo.* — Dimetrico.

Chiamato isometrico il 1° gruppo, perchè i suoi tre assi offrono nella forma fondamentale un'eguale misura, chiamiamo *dimetrico* il gruppo che comprende tutte quelle forme *nelle quali gli assi presentano due misure*, per essere gli assi secondarii differenti in lunghezza dal principale ed eguali fra loro. Se questi assi secondarii sono due, si ha la divisione delle forme *tetragonali*, nelle quali le faccie basiche e le sezioni condotte normalmente all'asse principale, negli ottaedri e nei prismi, sono quadrate; se gli assi secondarii invece sono tre a 60°, si ha la grande divisione delle forme *esagonali*, dove le faccie basiche e le sezioni come sopra sono esagoni regolari.

In tutte le forme cristalline del sistema, complessivamente considerato, gli elementi *geometrici* sono simmetricamente disposti attorno ad una linea, che ne è appunto l'asse principale; anche i fenomeni fisici si compiono egualmente attorno al medesimo asse, che diviene quindi *asse ottico* nei cristalli diafani, con doppia rifrazione ad un solo raggio straordinario. Prevale così nel sistema il carattere di un'ellissoide di rivoluzione, ed una strettissima analogia fra le forme tetragonali e le esagonali, null'altra sostanziale differenza potendovisi rimarcare se non questa: che nelle prime le direzioni di eguale simmetria laterale sono 2 o multipli di 2; nelle seconde sono 3 o multipli di 3 (simmetria trigonale ed esagonale). Anche il meccanismo delle modificazioni delle forme fondamentali nelle due categorie, per

Digitized by Google

ottenere le forme derivate tetragonali ed esagonali, si compie con piena analogia, e le serie riescono quindi parallele fra loro.

Dacchè le forme prismatiche sono *composte* in ciascun sistema, e comprendendo le *faccie laterali* e le *terminali dirette* o *basi*, così le forme semplici si riducono: nella categoria delle tetragonali ai quadratottaedri, diottaedri, e forme emiedriche corrispondenti; quindi 4, 8, 16 faccie. Nella categoria delle esagonali riduconsi agli esagonododecaedri (isosceloedri), didodecaedri, e forme emiedriche corrispondenti (romboedri, scalenoedri, ed emididodecaedri trapezoidali), nelle quali si contano 6, 12, 24 faccie.

Si assume per forma fondamentale del sistema tetragonale l'ottaedro a base quadrata o quadratottaedro (fig. 91); del sistema esagonale l'*esagono dodecaedro*, o *bipiramide esagona*, isosceloedrica (fig. 92).

Da ciascuna di tali forme si possono derivare tutte

Figura 91.

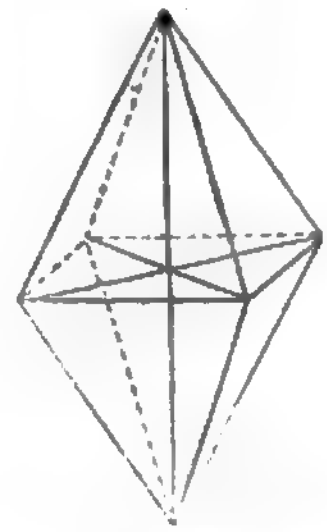
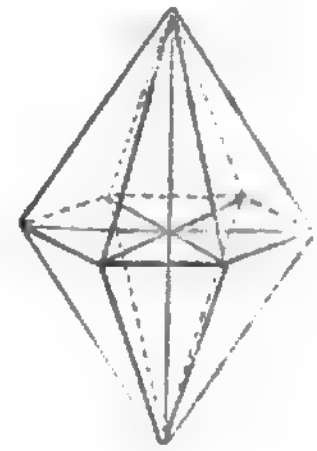


Figura 92.



le altre del relativo sistema, immaginandone modificati gli angoli solidi e gli spigoli secondo la legge di simmetria.

Notazioni del sistema tetragonale (gruppo dimetrico.

Forme omoedriche	Weiss	Naumann	Miller	Levy
Quadratottaedro tipo	$a:a:c$	P	111	$b\frac{1}{2}$
Idem di 1ª classe .	$a:a:mc$	$\frac{h}{l}P$	hhl	$b\frac{1}{2h}$
Idem di 2ª classe .	$a:\infty a:mc$	$\frac{h}{l}P\acute{\infty}$	$h0l$	$a\frac{l}{h}$
Diottaedro	$a:na:mc$	$\frac{h}{l}P\frac{h}{k}$	hkl	$b\frac{1}{h-k}\,b\frac{1}{h+k}\,h\frac{1}{l}$
Prisma quadrato di 1ª classe .	$a:a:\infty c$	∞P	110	m
Prisma quadrato di 2ª classe .	$a:\infty a:\infty c$	$\infty P\infty$	100	h
Faccie terminali o basi	$\infty a:\infty a:a$	$\circ P$	001	P
Prisma ottagono	$a:na:\infty c$	$\infty P\frac{h}{k}$	$hk0$	$h\frac{h+k}{h-k}$

Notazioni delle forme del sistema esagonale (gruppo dimetrico).

Forme omoedriche	Weiss	Naumann	Miller (romboedrico)	Levy
Esagono dodecaedro tipo . . .	$a:a:\infty a:c$	P	(100)	b^1
Id. di 1ª classe.	$a:a:\infty a:mc$	$\frac{mP}{2}$	(uvw)	$b\frac{1}{m}$
Id. di 2ª classe	$2a:2a:a:ma$	2P2	$(41\bar{2})$	a^1
Bidodecaedro	$a:ma:na:pc$	mPn	$(u\pm v\pm w)$	$b^x\,by\,h^z$
Prisma esagonale di 1ª classe .	$a:a:\infty a:\infty c$	∞P	$(2\bar{1}\bar{1})$	M
Id. di 2ª classe .	$2a:2a:a:\infty c$	$\infty P2$	$(10\bar{1})$	h^1
Faccie terminali (basi)	$\infty a:\infty a:\infty a:c$	0P	(111)	P
Prisma dodecagono.	$a:ma:na:\infty c$	∞Pn	$(u\bar{v}\bar{w})$ $u=v+w$	$h\frac{1+n^1}{n^1-1}$

Digitized by Google

3° *Gruppo.* — **Trimetrico.**

Nei tre sistemi di questo gruppo (rombico, monoclino, triclino) gli assi sono tre e di differente lunghezza; diviene perciò più opportuna che negli altri sistemi precedenti la divisione delle rispettive forme in tre categorie, secondo che le faccie loro incontrano *tutti gli assi;* ovvero ne incontrano *due* per essere parallele al terzo; ovvero ne incontrano *uno* soltanto, essendo parallele agli altri due. Chiamando gli assi a, b, c, si avranno espresse quelle categorie dalle notazioni generali:

Prima categoria $a : b : c$.

Seconda » $\begin{cases} a : b : \infty c. \\ a : \infty b : c. \\ \infty a : b : c. \end{cases}$

Terza » $\begin{cases} a : \infty b : \infty c. \\ \infty a : b : \infty c. \\ \infty a : \infty b : c. \end{cases}$

Le forme ottaedriche (*rombottaedro*, *ottaedro monoclino*, *ottaedro triclino*, la prima sola potendosi riguardare semplice) spettano alla prima categoria; le prismatiche (*prisma ortorombico*, *prisma clinorombico*, *prisma triclino*) alla seconda; i parallelepipedi (*parallelepipedo ortogonale*, *parallelepipedo monoclino*, *parallelepipedo triclino*) alla terza.

Scarse sono le forme emiedriche del gruppo; tuttavia i poliedri clinoedrici vestono talvolta l'aspetto emiedrico, attesa la speciale asimmetria che deriva dalla obliquità nei loro assi e nella posizione relativa delle loro zone di faccie.

Le forme primitive dei minerali del gruppo *trimetrico* presentano con grande frequenza, nelle incidenze delle loro faccie, dei valori angolari prossimi a 90° ed a 120°; ai valori, cioè, caratteristici delle cristallizzazioni *isometriche*, *tetragonali* ed *esagonali*.

Nella forma fondamentale del sistema ortorombico è arbitraria la scelta dell'asse principale e del primo secondario; altrettanto nel sistema triclino.

Le forme ottaedriche possono essere assunte come fondamentali in ciascuno dei tre sistemi del gruppo. Nell'ortorombico si ha un ottaedro a base romba o rombottaedro (fig. 93); nel clinorombico un ottaedro a base romba monoclino (fig. 94); nel triclino si ha per forma fondamentale un ottaedro triclino (fig. 95); in questa ultima forma gli elementi omologhi sono eguali due a due gli opposti.

Notazioni delle forme del sistema ortorombico.

	Weiss	Naumann	Miller	Dufrénoy ecc.
Forme le cui faccie incontrano 3 assi. — Rombottaedri	$a : b : c$	P	111	$b^{\frac{1}{2}}$
	$a : b : mc$	mP	uuv	$b^{\frac{1}{2m}}$
	$a : nb : mc$	$m\overline{P}n$	vuw	$\left(b^{\frac{1}{u-v}}, b^{\frac{1}{u+v}}, h^{\frac{1}{w}}\right)$
	$na : b : mc$	$m\overset{\infty}{P}n$	uvw	$\left(b^{\frac{1}{u-v}}, b^{\frac{1}{u+v}}, g^{\frac{1}{w}}\right)$
Forme le cui faccie incontrano 2 assi. — Prismi a base romba.	$a : b : \infty c$	∞P	110	M
	$a : \infty b : c$	$\overline{P}\infty$	011	a^1
	$\infty a : b : c$	$\overset{\infty}{P}\infty$	101	e^1
	$\infty a : b : mc$	mP∞	uov	$e^{\frac{1}{m}}$
	$a : nb : \infty c$	$\infty\overline{P}n$	vu0	$h^{\frac{u+v}{u-v}}$
	$na : b : \infty c$	$\infty\overset{\infty}{P}n$	uv0	$g^{\frac{u+v}{u-v}}$
Forme le cui faccie incontrano 1 asse. — Coppie di faccie di Parallelepipedi.	$\infty a : \infty b : c$	0P	001	P
	$\infty a : b : \infty c$	$\infty\overset{\infty}{P}\infty$	100	g^1
	$a : \infty b : \infty c$	∞P∞	101	h^1

Digitized by Google

Notazioni delle forme del sistema clinorombico.

	Weiss	Naumann	Miller	Levy ecc.
(Mancano le forme semplici)				
Forme le cui faccie incontrano 3 assi. — Prismi obliqui con diverse inclinazioni rapporto agli assi.	$a' : b : c$	$+P$	111	$b^{\frac{1}{2}}$
	$a : b : c$	$-P$.	$\bar{1}11$	$d^{\frac{1}{2}}$
	$a' : b : mc$	$+mP$	uuw	$b^{\frac{w}{2u}}\ b^{\frac{1}{2m}}$
	$a : b : mc$	$-mP$	$\bar{u}uw$	$d^{\frac{w}{2u}}\ d^{\frac{1}{2m}}$
	$a' : nb : mc$	$+mPn$	uvw	$\left(b^{\frac{1}{u-v}},\ b^{\frac{1}{u+v}},\ h^{\frac{1}{w}}\right)$
	$a : nb : mc$	$-mPn$	$\bar{u}vw$	$\left(b^{\frac{1}{v+u}},\ b^{\frac{1}{v+u}},\ h^{\frac{1}{w}}\right)$
	$na' : b : mc$	$+mPn$	uvw	$\left(b^{\frac{1}{v-u}},\ d^{\frac{1}{v+u}},\ g^{\frac{1}{w}}\right)$
Forme le cui faccie incontrano 2 assi. — Prisma fondamentale.	$na : b : mc$	$-mPn$	$\bar{u}vw$	$\left(d^{\frac{1}{v+u}},\ b^{\frac{1}{v-u}},\ g^{\frac{1}{w}}\right)$
	$a : b : \infty c$	∞P	110	M
Prismi verticali.	$a : nb : \infty c$	∞Pn	$uv0$	$h^{\frac{u+v}{u-v}}$
	$na : b : \infty c$	∞Pn	$vu0$	$g^{\frac{u+v}{u-v}}$
Prisma inclinato e coppie di faccie.	$\infty a : b : mc$	$mP\infty$	$0uw$	$e^{\frac{w}{u}}, e = \frac{1}{m}$
	$a' : \infty b : mc$	$+mP\infty$	$u0w$	$a^{\frac{w}{u}}, = a^{\frac{1}{m}}$
	$a : \infty b : mc$	$-mP\infty$	$\bar{u}0w$	$o^{\frac{w}{u}}, = o^{\frac{1}{m}}$
Faccie terminali (basi).	$\infty a : \infty b : c$	$0P$	001	P
Forme le cui faccie incontrano 1 solo asse. — Faccie terminali (basi). — Coppie di faccie verticali.	$a : \infty b : \infty c$	$\infty P\infty$	100	h'
	$\infty a : b : \infty c$	$\infty P\infty$	010	g'

I simboli $+mPn$, $mP\infty$, ecc., si trovano talvolta sostituiti dai corrispondenti $+[mPn]$, $[mP\infty]$ ecc.

Notazioni delle forme del sistema triclino.

(Mancano le forme semplici)				
Forme le cui faccie incontrano 3 assi.	$a : b : mc$	mP'	$\bar{u}uw$	$f^{\frac{1}{2m}} = f^{\frac{w}{2u}}$
	$a' : b : mc$	m_1P	uuw	$e^{\frac{1}{2m}} = e^{\frac{w}{2u}}$
	$a' : b' : mc$	mP_1	$u\bar{u}w$	$b^{\frac{1}{2m}} = b^{\frac{w}{2u}}$
	$a : b' : mc$	$m'P$	$u\bar{u}w$	$d^{\frac{1}{2m}} = d^{\frac{w}{2u}}$
	$a : nb : mc$	$m\bar{P}'n$	$\bar{u}vw$	$\left(f^{\frac{1}{u+v}}\ d^{\frac{1}{v-u}}\ h^{\frac{1}{w}}\right)$
Forme le cui faccie incontrano solo 2 assi. — Prismi.	$a : b : \infty c$	$\infty P'$	$\bar{1}10$	T
	$a : b' : \infty c$	$\infty' P$	110	M
	$a : \infty b : mc$	$m'P'\infty$	$\bar{u}0w$	$o^{\frac{u}{w}} = o^{\frac{1}{m}}$
	$a' : \infty b : mc$	$n\bar{P}\infty$	$u0w$	$a^{\frac{w}{n}} = a^{\frac{1}{m}}$
Forme le cui faccie incontrano solo 1 asse. — Coppie di faccie di Parallelepipedi.	$\infty a : \infty b : c$	$0P$	001	P
	$a : \infty b : \infty c$	$\infty \bar{P}\infty$	100	h'
	$\infty a : b : \infty c$	$\infty \breve{P}\infty$	010	g'

Digitized by Google

Cenno descrittivo di alcune principalissime forme poliedriche dei cristalli.

Forme a quattro faccie. Tetraedri. — Il tetraedro *regolare* si compone di quattro faccie triangolari equilatere (vedi fig. 97); i suoi quattro angoli triedri sono acuti, identici fra loro, e così i suoi sei spigoli. Il troncamento degli angoli solidi genera le quattro faccie del tetraedro inverso, che unitamente

Figura 93.

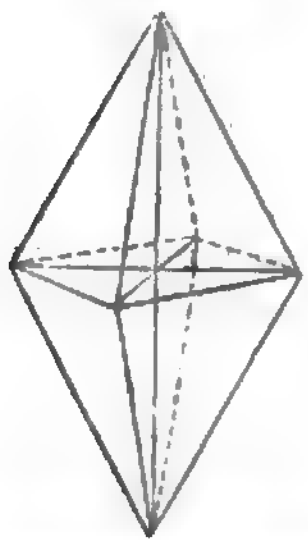
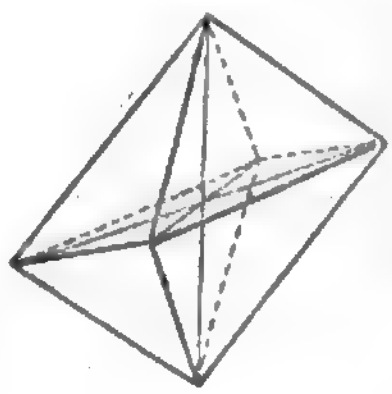
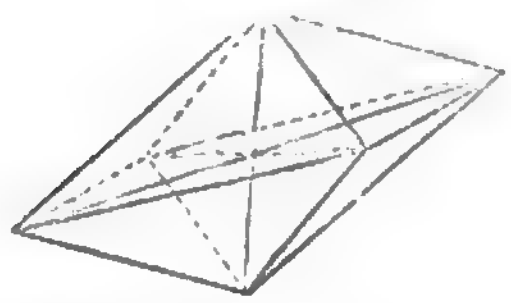


Figura 94.



alle preesistenti conducono all'ottaedro regolare; il troncamento dei sei spigoli dà le faccie dell'esaedro o cubo. Questo solido è bene spesso rappresentato

Figura 95.



dai minerali isometrici. Il tetraedro *simmetrico* del sistema triangolare ha quattro faccie triangolari isosceli; il tetraedro asimetrico (sist. ortorombico) ha quattro faccie triangolari scalene; ambedue sono rarissimi nelle cristallizzazioni minerali.

Forme a sei faccie. — L'esaedro *regolare* (vedi fig. 9) risulta di sei faccie quadrate, a 90° nella reciproca incidenza. Troncandone gli otto angoli triedri, si passa all'ottaedro regolare; i dodici spigoli, al rombododecaedro (fig. 33).

Il *romboedro* (sist. esagonale) è un solido a sei faccie rombe (vedi fig. 48); può essere acuto od ottuso. Il cubo può rappresentarci un romboedro colle faccie disposte fra loro a 90°.

Sono nel romboedro otto angoli di due specie; due triedri terminali, regolari, e sei triedri irregolari, laterali, alternativamente disposti in due piani. I dodici spigoli si dividono in sei culminanti e sei laterali, tutti di eguale lunghezza, ma i primi diversi dai secondi per il valore del loro angolo diedro. I sei spigoli laterali sono disposti a zig-zag. Il romboedro è forma molto frequente nei cristalli del regno minerale.

Il prisma *a base quadrata* (sist. tetragonale) è una forma composta da due faccie quadrate, parallele (basi), e da quattro faccie, a 90° le contigue, che unendo le prime fra loro, costituiscono il prisma propriamente detto.

Il prisma *a base romba* (vedi fig. 51) si compone di una zona verticale di quattro faccie rettangolari, limitate superiormente ed inferiormente dalle faccie terminali di figura romba. Gli otto angoli solidi sono di due specie; i dodici spigoli sono di tre specie, otto terminali di 90°, due primi laterali e due secondi laterali, ad angolo variabile e paralleli all'asse della zona.

Nel prisma a base romba, *monoclino*, le basi sono obliquamente ma simmetricamente disposte sulle faccie prismatiche laterali. Nel prisma *triclino* si hanno le basi parallelogrammiche, e le faccie, al pari degli altri elementi, sono eguali a due a due.

Il *parallelepipedo* risulta di sei faccie rettangolari, eguali a due a due le opposte e parallele, ad angolo di 90° le contigue.

Nel parallelepipedo *monoclino* le due faccie opposte e parallele sono invece obliquamente poste sopra due faccie pur parallele ed opposte fra loro.

Forme ad otto faccie. Ottaedri. — L'ottaedro *regolare* possiede otto faccie triangolari equilatere, con sei angoli solidi eguali, e dodici spigoli à 109°, 28' pure eguali fra loro (vedi fig. 90 *bis*). Il troncamento di quegli angoli conduce al cubo; di questi spigoli, al rombododecaedro (fig. 54).

L'ottaedro *a base quadrata* (sist. tetragonale) offre le sue otto faccie triangolari isosceli, risultando di due piramidi con base comune di figura quadrata. Gli otto spigoli culminanti sono differenti dai quattro laterali.

Nell'ottaedro *a base rombica* (sist. ortorombico) le faccie sono triangolari scalene; i dodici spigoli sono di tre specie, e così i sei angoli solidi. Dal troncamento di ogni complesso di quattro spigoli eguali e posti in un medesimo piano nasce un prisma a base romba.

Nell'ottaedro *monoclino* (sist. monoclino) le otto faccie sono scalene ma eguali a quattro a quattro, e perciò di due specie; nell'ottaedro *triclino* (sist. triclino) sono pure scalene, ma eguali a due a due le opposte e parallele.

Il *prisma esagonale basato* (sist. esagonale) offre pure otto faccie; ma di queste, sei soltanto spettano alla zona del prisma propriamente detto, e sarebbero indefinite di lunghezza se le due *basi* parallele non intervenissero a limitarne lo sviluppo ed a ridurle rettangolari (vedi fig. 47). Vi si distinguono

Digitized by Google

dodici angoli terminali, dodici spigoli pur terminali (sei per ciascuna base) e sei spigoli laterali verticali.

Forme a dodici faccie. Dodecaedri. — Un dodecaedro *romboidale* (sist. isometrico) è un solido regolare, le cui dodici faccie sono di figura romba. I suoi ventiquattro spigoli sono di 120°, i suoi quattordici angoli solidi sono di due specie: sei tetraedri rispondenti a quelli dell'ottaedro ed ai centri delle faccie del cubo; otto triedri, situati come gli angoli del cubo ed i centri delle faccie dell'ottaedro (vedi fig. 69).

Nel dodecaedro *pentagonale* (sist. isometrico) le dodici faccie sono pentagone (vedi fig. 45), simmetriche. I venti angoli sono di due specie: dodici irregolari triedri, cui converge l'angolo piano, unico, delle faccie; otto regolari, pure triedri, corrispondenti agli angoli esaedrici. Trenta spigoli di due specie: ventiquattro che convergono agli angoli triedri, esaedrici, regolari; sei paralleli due a due agli assi cristallografici, e perciò nella posizione delle faccie dell'esaedro.

Tetraedri tripiramidati (sist. isometrico). — Se ne hanno di due specie, sempre colla forma di un tetraedro regolare sulle cui faccie sia sollevata una piramide molto ottusa. In una di esse le faccie sono *triangolari isosceli*; nell'altra sono *trapezoidali*.

Nel dodecaedro *esagonale* o *isosceloedro* (sistema esagonale) si hanno dodici faccie triangolari isosceli, riunite a sei a sei in due piramidi a base comune esagona, regolare (vedi fig. 92). Si hanno perciò otto angoli di due specie, due terminali e sei laterali, e diciotto spigoli, sei laterali e dodici culminanti.

Nel dodecaedro a faccie *triangolari scalene*, o *scalenoedro* (sist. esagonale) (vedi fig. 71), oltre le dodici faccie notate, si distinguono otto angoli, due dei quali culminanti, in generale acuti, e sei laterali, posti alternativamente in due piani paralleli; diciotto spigoli, dei quali dodici culminanti, alternativamente più lunghi ed ottusi, e più brevi e meno ottusi; sei laterali, che disposti a zig-zag uniscono gli angoli solidi pure laterali.

Forme a ventiquattro faccie. Icositetraedri, ecc. — Nel sistema isometrico abbiamo tre tipi notevoli di forme a ventiquattro faccie. Nell'uno si ha l'apparenza di un cubo sulle cui sei faccie sorgono piramidi ottuse a quattro faccie triangolari isosceli ciascuna (vedi fig. 29); vi si distinguono quattordici angoli di due specie: otto corrispondenti agli angoli del cubo, sei ai centri delle faccie di questo; e trentasei spigoli pure di due specie: dodici coincidenti con quelli del cubo, e ventiquattro convergenti, a quattro a quattro, dagli angoli esaedrici ai vertici delle singole piramidi sopra notate. Il solido si chiama *tetrachisesaedro* o *cubo piramidato*.

Nel secondo tipo, è un ottaedro regolare che si offre piramidato con piramidi a sei faccie (vedi fig. 27). Le ventiquattro faccie, pur triangolari, isosceli, danno luogo a quattordici angoli di due specie, sei, cioè, coincidenti con quelli dell'ottaedro, otto rispondenti ai centri delle sue faccie; ed a trentasei spigoli, dodici coincidenti cogli spigoli ottaedrici, e ventiquattro convergenti, a tre a tre, ai vertici delle singole piramidi ottuse.

Finalmente il terzo tipo è l'icositetraedro propriamente detto, o *trapezoedro*. Le sue ventiquattro faccie sono trapezoidali (vedi fig. 26); vi sono ventisei angoli di tre specie: sei *tetraedri*, coincidenti con quelli dell'ottaedro; otto *triedri*, coincidenti con quelli del cubo; dodici *tetraedri simmetrici*, corrispondenti ai centri delle faccie del rombododecaedro. Gli spigoli sono quarantotto, di due specie: ventiquattro più lunghi, concorrenti ai sei angoli tetraedri regolari; ventiquattro più brevi, concorrenti agli otto angoli triedri.

Forme a quarantotto faccie. Tetracontaedri. — Anche in questa serie, nel sistema isometrico, abbiamo tre tipi principali da distinguere. Sono sempre alcune forme semplici a sei, otto e dodici faccie che vi appariscono *piramidate*. Nel primo tipo è l'esaedro o cubo, che si presenta piramidato con piramidi ottuse ad otto faccie; il solido si chiama perciò *ottachisesaedro*; nel secondo tipo, il più frequente e notevole, vedesi l'ottaedro, con piramidi ottuse a sei faccie sulle faccie sue proprie; è l'*esachisottaedro*, o *adamantoedro* (forma frequentissima nel diamante); il terzo tipo infine presenta un rombododecaedro su ciascuna faccia del quale sorge una piramide ottusa a quattro faccie, e si dice perciò *tetrachisdodecaedro*. In tutti e tre i tipi nominati si hanno, oltre le quarantotto faccie triangolari, scalene: ventisei angoli di tre specie (vedi fig. 28); sei, a otto faccie, coincidenti cogli angoli dell'ottaedro; otto, a sei faccie, corrispondenti ai centri delle faccie dell'ottaedro; dodici, tetraedri, corrispondenti ai centri delle faccie del rombododecaedro: settantadue spigoli di tre specie: ventiquattro posti, a due a due, nella posizione dei dodici spigoli del cubo; ventiquattro posti, a due a due, nella posizione dei dodici spigoli dell'ottaedro; ventiquattro, finalmente, coincidenti con quelli del rombododecaedro.

I minuti particolari intorno a questi poliedri fondamentali, e la descrizione di altre forme semplici del primo gruppo si tralasciano, per evitare una soverchia diffusione, tanto più che coloro cui potessero interessare dovrebbero, ad ogni modo, provvedersi di uno speciale trattato di cristallografia descrittiva.

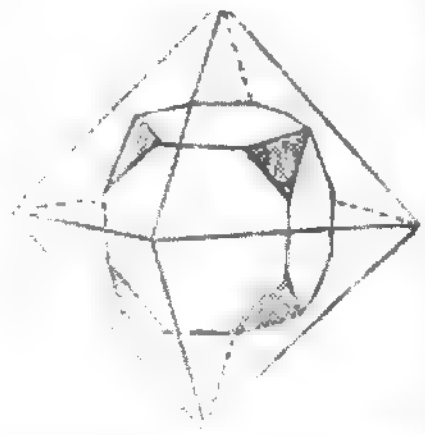
Emiedria.

La legge di simmetria, quale si è precedentemente formulata, stabilisce l'eguale e contemporaneo modificarsi di *tutte le parti eguali* dei cristalli.

Digitized by Google

implica, per es., che sugli otto angoli di un cubo avvenga nello stesso tempo un eguale decrescimento, perchè tutti eguali fra loro, sviluppandosi sopra ciascuno le faccie di una data forma poliedrica. Ed infatti, quando tutti gli angoli del cubo vanno modificandosi egualmente e contemporaneamente per una faccietta tangente (fig. 96) producesi l'ottaedro regolare; quando tutti insieme si modificano con tre facciette nasce il trapezoedro; e quando con sei facciette ciascuno, sviluppasi il raro solido a quarantotto faccie, detto perciò tetracontaedro. Nel dodecaedro esagonale i sei angoli laterali sono eguali fra loro, ma diversi dai terminali, quindi la modificazione che potrà interessare egualmente i primi non agirà sui secondi.

Figura 96.



Dalla legge di simmetria consegue ancora che la modificazione di un dato angolo o spigolo deve interessare *egualmente* gli elementi eguali che lo compongono; così se uno spigolo è formato da due faccie eguali, identicamente disposte rispetto agli assi, una faccietta modificatrice dovrà essere egualmente inclinata sulle faccie medesime, ossia *tangente* allo spigolo. Altrettanto vale per la posizione di una o più faccie sopra un angolo solido formato da tre o più faccie eguali fra loro.

Per apprezzare pienamente la generalità di questa legge bisogna stabilire in modo preciso come deve intendersi l'*eguaglianza delle parti dei cristalli*, nel senso fisico e cristallografico.

Considerando sotto questo aspetto un poliedro qualunque, un modello, per es., di legno o di metallo, l'eguaglianza delle sue parti non potrà rilevarsi altrimenti che mercè l'esatta misura loro e la loro determinazione geometrica. In tal caso gli otto angoli di un cubo troveranno sempre necessariamente eguali; così i suoi dodici spigoli; così gli otto angoli di un parallelepipedo ortogonale. Ma i dodici spigoli di questo parallelepipedo stesso appariranno sempre di tre specie, perchè eguali a quattro a quattro fra loro i paralleli.

Ma quando il poliedro sia veramente un cristallo, quando il fondamentale criterio della sua natura cristallina e la ragione precipua della sua forma esteriore risiedano nel modo di ordinamento delle sue particelle e nella sua speciale struttura, è evidente che questo criterio dovrà necessariamente intervenire nel concetto di eguaglianza o di diversità per gli elementi geometrici da paragonare. Si diranno perciò *parti eguali dei cristalli* quelle soltanto che all'eguaglianza delle condizioni geometriche esteriori uniranno *eguaglianza di fisica struttura*. Realmente le parti eguali dei cristalli sono quelle nelle quali le particelle fisiche assunsero e mantengono identica disposizione.

Accettata in questo senso l'eguaglianza delle parti dei cristalli, può darsi benissimo di dover ammettere che quattro angoli di un cubo sieno differenti dagli altri quattro, e che due lunghi spigoli di un apparente parallelepipedo ortogonale sieno eguali a quattro brevi spigoli del poliedro medesimo.

Ciò è facile da dimostrare. Supponiamo che la forma primitiva di una sostanza cristallina sia quel semplicissimo solido a quattro faccie detto *tetraedro regolare* (fig. 97), e che una quantità di particelle tetraedriche siasi aggregata, cristallizzando, in un complesso di forma cubica. La massima tenuità delle vere particelle non permetterà all'occhio, fosse pure armato di un potentissimo microscopio, di scorgere la più lieve differenza fra gli otto angoli triedri del cristallo completo; ma la figura 98, che traduce, ingigantito, il vero stato di quelli angoli, ce ne mostra

Figura 97.

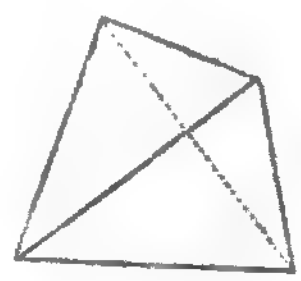
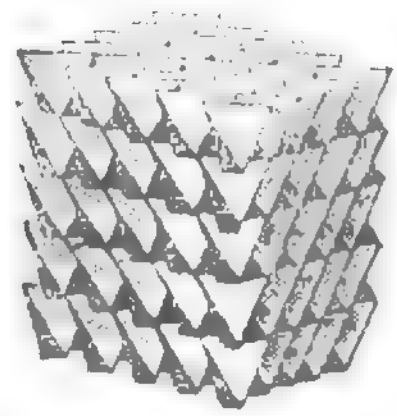


Figura 98.



quattro alterni verso i quali convergono gli angoli acuti delle singole particelle tetraedriche, mentre ai quattro angoli alterni coi primi tendono invece le faccie piane delle particelle medesime. In tal caso adunque quattro angoli di un medesimo cubo sono differenti dagli altri quattro. Se i primi saranno soggetti ad una qualsiasi modificazione, ne resteranno illesi i secondi, e viceversa. E vedendo nelle naturali cristallizzazioni certi esaedri con soli quattro angoli alterni modificati, non si potrà davvero ascrivere ad una eccezione della legge di simmetria questo fatto, il quale, per ciò che abbiamo visto, ne dà invece la più assoluta conferma.

Se il cubo fosse stato composto di particelle cubiche, ovvero ottaedriche, o dodecaedre romboidali, o trapezoedre, tutti gli otto angoli avrebbero offerto *identica forma* con *identica struttura*; e tutti sarebbero perciò egualmente interessati da contemporanee modificazioni.

Posto ad accrescersi un cubo così completamente

Digitized by Google

omologo nelle sue parti, se lo si collocasse in modo da aver due delle sue faccie contigue aderenti ad un ostacolo che v'impedisse l'ulteriore deposito di particelle, la forma regolare ne verrebbe geometricamente cambiata; le faccie offrirebbero, dopo l'incremento effettuatosi, ben diverso sviluppo; ed il solido assumerebbe la forma geometrica del parallelepipedo. Ma un tal solido sarebbe veramente un parallelepipedo? È chiaro che vi si potrebbero scorgere inalterate la sostanza, la natura fisica, la struttura, le proprietà; che vi si manterrebbero la posizione ed il numero delle faccie, solo variandosi la estensione *relativa* di queste, e ciò per cagioni che, affatto indipendenti dalla virtù propria della sostanza e dalle sue attitudini cristallogeniche, sarebbero devolute bensì a cause estrinseche ed accidentali. Di guisa che, per quanto dal punto di vista esclusivamente geometrico quel solido dovesse chiamarsi un parallelepipedo, tuttavia pel fisico, pel mineralogista sarebbe assolutamente un cubo. Se ne trovassimo perciò gli spigoli differenti di lunghezza, ma tutti egualmente modificati; se ne vedessimo troncati gli angoli da faccette tangenti, ancorchè essi risultino di facce diversamente estese, sarebbe giusto e ragionevole desumere da ciò nuove conferme, anzichè vere eccezioni, alla legge di simmetria.

Adesso possiamo intendere perfettamente il valore dell'eccezione che da taluni, e dallo stesso Haüy si ammise per la legge di simmetria, cui abbiamo già fatto allusione. Presentandosi certi cubi, di certe sostanze, con quattro angoli alterni diversamente modificati dagli altri quattro, si giudicò il fatto siccome *modificazione di metà delle parti eguali;* si chiamò *emiedrie*, e si dissero quindi *emiedriche* le forme derivate da tali, in apparenza, dimezzate modificazioni.

In altri casi, le parti, che all'aspetto geometrico sembravano tutte eguali frà loro, offrivansi modificate solo per un quarto del loro numero. Si disse *tetratoedria* quest'altro fatto, e si chiamarono *tetratoedriche* le forme che ne derivavano. È per noi indubitato che l'eguaglianza degli elementi così parzialmente modificati non era che apparente, e che in sostanza dovevano essere, con semplice o doppia alternanza, differenti nella loro intima struttura.

In conclusione, certe parti di un dato poliedro che si modificano completamente in certi casi, possono modificarsi per metà, o per un quarto in altri casi; e perciò, nella serie delle forme semplici, dovrà avverarsi più volte il fatto di un poliedro strettamente collegato ad un altro della seguente relazione: che le faccie sono in ambedue identicamente disposte rispetto agli assi e quindi della medesima specie, con lo stesso nome e lo stesso significato geometrico; ma in uno dei due sono in numero doppio o quadruplo di quelle dell'altro.

Qualche esempio completerà utilmente queste importanti nozioni.

Sopra gli otto angoli del solito cubo si sviluppano otto faccie tangenti; ne trae origine l'ottaedro regolare; sopprimiamo sopra quattro angoli alterni siffatto sviluppo, rimarrà un solido a quattro faccie, che saranno pur sempre quattro delle otto faccie ottaedriche (fig. 99). Ma questo nuovo solido sarà semplicemente un tetraedro regolare. Il tetradro regolare è adunque il rappresentante geometrico di un ottaedro dimezzato, è la *forma emiedrica* di questo solido istesso; in un prisma esagonale estendiamo una faccia sopra ciascuno dei suoi dodici angoli solidi terminali (fig. 100), avremo il dodecaedro esagonale che si vede circoscritto nella indicata figura; estendiamo invece una faccietta sopra sei angoli soltanto

Figura 99.

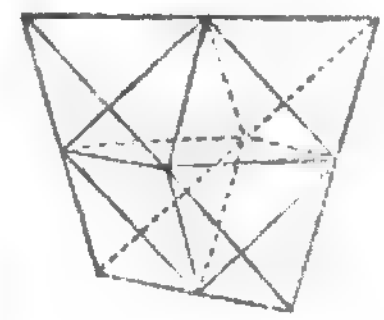
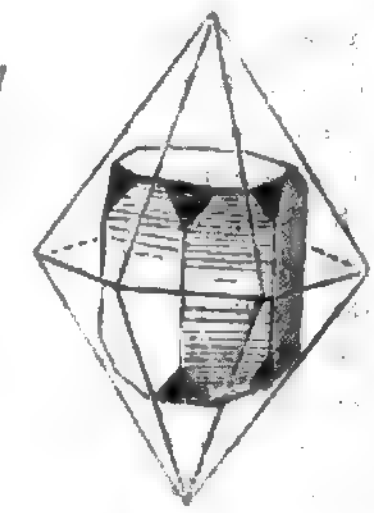


Figura 100.



presi alternativamente, avremo sei delle dodici faccie precedenti; avremo un solido a sei faccie invece che a dodici, un romboedro (fig. 101) invece del dodecaedro esagonale precedentemente ottenuto. Il romboedro *è la forma emiedrica* dell'esagono dodecaedro. Finalmente, sopra ciascuno spigolo dell'esaedro o cubo estendiamo due facciette di smussamento (fig. 102), avremo il cubo piramidato o

Figura 101.

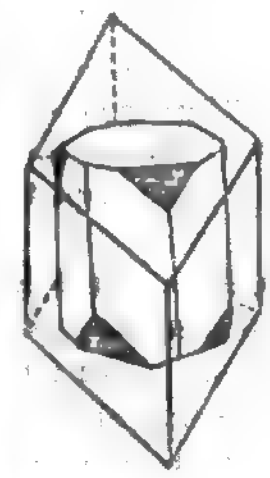
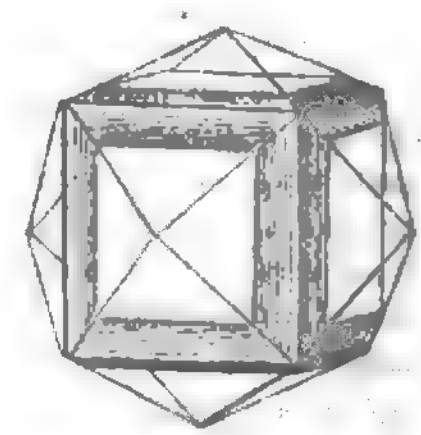


Figura 102.



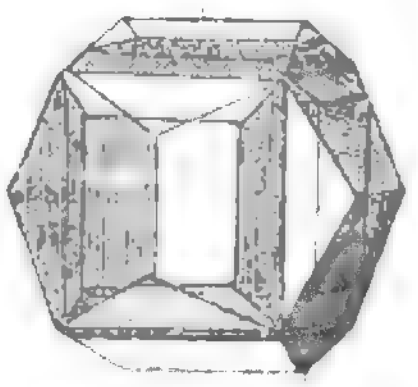
tetraesaedro; estendiamo invece una sola delle due facciette sopra ciascuno spigolo, avremo il dodecae

Digitized by Google

dro pentagonale (fig. 103), che è appunto la forma emiedrica del cubo piramidato.

È facile dedurre da quanto precede: 1° che le forme emiedriche possono originarsi sia *per modificazione di metà del numero delle parti eguali;* sia *per modificazione di tutte le parti eguali, ma con sviluppo di metà delle faccie modificatrici di ciascuna parte.* Il primo caso viene offerto dal cubo con soli quattro angoli modificati; il secondo caso dal cubo con i dodici spigoli tutti modificati, ma da una sola delle due facciette, oblique, dello smussamento normale.

Figura 103.



2° Che ogni forma suscettibile di dare emiedria può necessariamente produrre due forme emiedriche, fra loro perfettamente identiche, a seconda delle parti alternanti che si considerano in atto di modificazione. Nel prisma esagonale abbiamo preso sei angoli alterni per averne il romboedro; liberi nella scelta, potevamo pigliare invece gli altri sei già rimasti illesi; avremmo avuto del pari un romboedro identico al primo. Solo per la relativa posizione sul solido donde traggono origine possono distinguersi fra loro due forme emiedriche; sceltane una per tipo, si chiama *diretta*, e si chiama *inversa* l'altra. Il tetraedro diretto sta orientato a 90° del suo inverso; il romboedro diretto a 60° dell'inverso. Immaginando due forme emiedriche eguali, immedesimate fra loro, sommandone cioè le faccie in un unico poliedro, si fa ritorno al tipo intiero, alla forma completa dalla quale dipendono.

3° Che le forme semplici possono così dividersi in due categorie: *forme oloedriche*, intiere; *forme emiedriche*, dimezzate.

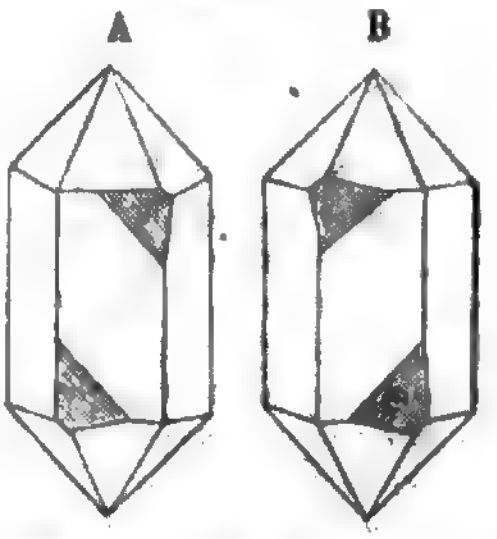
4° Che il nome, o il simbolo qualunque delle faccie nelle forme emiedriche, dovrà essere lo stesso di quello delle faccie nelle forme oloedriche corrispondenti.

5° Che in una forma suscettibile di emiedria questa può trovarsi effettuata per semplice fatto di distorsione, ovvero per un artifizio da praticarsi a volontà sfaldandone i cristalli. Da un ottaedro di fluorina si può facilmente derivare il tetraedro sfaldandolo sopra quattro faccie alterne, e non sulle altre quattro.

6° Infine, che non tutte le forme cristalline originate da completa modificazione di una forma fondamentale possono dar luogo a forme emiedriche, ma soltanto quelle nelle quali può assumersi metà delle faccie *con perfetta alternanza*, e dar luogo, estendendole, ad una forma chiusa.

In certi cristalli, quelli p. es. del quarzo, le faccie d'alcune forme emiedriche appariscono con posizione *obliqua* sugli angoli solidi che ne sono modificati. Inclinano a destra od a sinistra dell'angolo dal quale sono portate (fig. 104); diconsi perciò faccie *plagiedre*, e si chiama *plagiedria* il fatto in se stesso.

Figura 104.



Tutto quello che fin qui abbiamo esposto intorno all'emiedria dei cristalli si riferisce ad un solo e subordinato punto di vista di così importante argomento. Diffatti è un concetto essenzialmente geometrico quello che presiede a tale emiedria delle forme cristalline, qualora vi si tenga conto della struttura fisica solo per ispiegarne il meccanismo e la ragione del suo prodursi, e per ricondurne il significato sotto la definizione generale della legge di simmetria.

Avvi peraltro un nuovo ed interessantissimo punto di vista, per l'emiedria propriamente detta, il quale dal lato chimico riveste il carattere di uno fra i principali fenomeni della meccanica chimico-molecolare. È l'*emiedria strutturale*, la cui manifestazione risiede nelle stesse particelle fisiche elementari dei cristalli, anzichè nel modo con cui queste vanno aggruppandosi in poliedri sensibili e definiti. Nei cristalli veramente emiedrici, un assettamento asimmetrico delle molecole chimiche nelle particelle cristalline, oltre ad indurre spesse volte l'emiedria geometrica apparente, influenza nel modo più singolare e degno di scrupolosa attenzione i fenomeni fisici più caratteristici di quei cristalli medesimi. Le stesse proprietà chimiche ne riescono talvolta notevolmente modificate.

Oltre a ciò, la dissimmetria molecolare delle particelle fisiche non stabilisce i fenomeni dell'emiedria solamente nelle sostanze effettivamente cristallizzate e poliedriche, ma gl'induce eziandio in molte sostanze liquide ed amorfe, ed in certi composti in istato di dissoluzione. I fenomeni dei quali siamo per parlare dimostrano infatti, che esiste una vera emiedria strutturale nelle masse fuse o vetrificate dello zucchero, nelle amorfe della cellulosa, della destrina, delle gomme, nell'essenza di trementina,

Digitized by Google

nella canfora fusa od allo stato di vapore, nelle soluzioni di acido tartrico, di acido malico, di morfina, di stricnina, nella gelatina e nell'albumina, nei quali esempi non si può certamente riferire la dissimmetria e la disposizione emiedrica ad uno sviluppo di faccie con alternanza nelle modificazioni generatrici delle medesime.

Non saprebbesi precisare adesso qual disposizione assumano le molecole chimiche in una particella cristallina per farla emiedrica, e per impartirvi l'attitudine ad aggrupparsi in forme esse pure geometricamente emiedriche. Può tuttavia osservarsi che il fenomeno più importante che ne deriva, consiste nella *polarizzazione rotatoria*, per la quale il piano di polarizzazione, di un raggio di luce per es., è deviato, a destra od a sinistra, con movimento a spirale o ad elica, *dextrorsa* o *sinistrorsa*.

La qual considerazione condurrebbe a farci travvedere in qualche modo la disposizione molecolare delle particelle emiedriche, a renderla paragonabile a quella che, secondo il tipo spirale o elicoide, vedesi così copiosamente manifestata anche nelle piante e negli animali, ed a rivelarci nell'asimmetria strutturale e nell'emiedria due fatti assai più generali e caratteristici che a prima giunta non sembri.

Nella distribuzione delle foglie e delle gemme sui cauli; nella composizione delle corolle dei fiori; nell'andamento delle fibre nelle masse midollari, nei gusci dei molluschi univalvi, nelle produzioni cornee e dermoidee, come nei fenomeni dinamici dell'atmosfera, nel moto dei pianeti intorno al sole, si hanno prove instruttive, fra le mille, di quest'asserzione.

D'altra parte è cosa facilissima il concepire nei poliedri emiedrici lo sviluppo di superficie curve, di paraboloidi, per es., intimamente coordinate alla forma dei medesimi poliedri. Se in un tetraedro regolare, per es., si uniscono con linee rette i punti opposti di una coppia di lati pure opposti fra loro, si ottiene dall'insieme di quelle linee una superficie di paraboloide, gobbo o iperbolico (fig. 105 e 105 *bis*). Diffatti i due spigoli opposti del tetraedro sono le rette direttrici di tutti gli elementi rettilinei della superficie curva generata, i quali sono altresì paralleli ad un piano direttore comune. Sui cristalli di quarzo con faccie di plagiedria si può applicare un'elica tangente alle faccie plagiedre medesime, che in alcuni cristalli sarà dextrorsa, in altri sarà sinistrorsa; e si hanno esempi preziosi di cristalli multipli di quarzo, disposti in guisa di lamina, e questa curvata a guisa di paraboloide nel senso medesimo della plagiedria che vi si osserva (fig. 106).

È noto che i fenomeni dovuti al propagarsi di un

Figura 105.

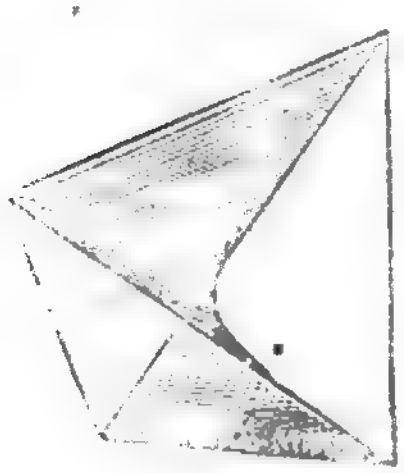


Figura 105 *bis*.

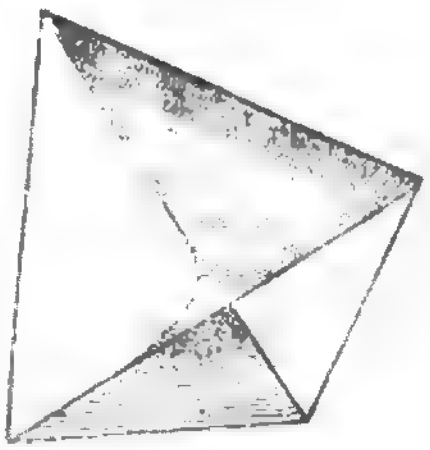
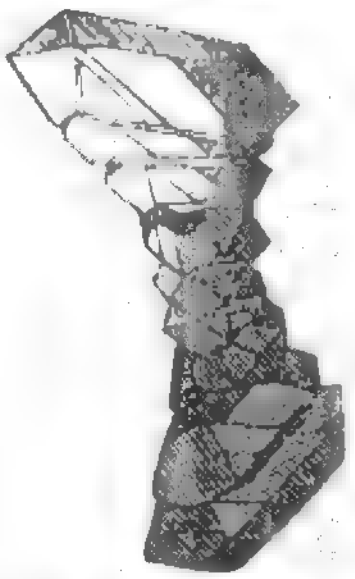


Figura 106.



raggio di luce attraverso le sostanze cristallizzate sono subordinati intieramente alla struttura di queste, e quindi al sistema cristallino cui appartengono. È per ciò che nei soli cristalli monometrici si ha la *semplice rifrazione* di quel raggio; che nei cristalli di tutti gli altri sistemi si ha *rifrazione doppia*; essendo questa ad un solo raggio straordinario e ad un solo asse ottico nei sistemi dimetrico ed esagonale (coincidendo l'asse ottico coll'asse cristallografico), mentre la doppia rifrazione offre due raggi straordinarii e due assi ottici nei sistemi trimetrico, monoclino e triclino. È per ciò che si polarizza la luce attraversando le lamine di tutti i cristalli, meno quelli del sistema regolare, e che produce splendidi effetti di anelli e di ellissi coi vivaci colori dello spettro e con nappe e barre di ombra, variabili nei diversi sistemi e nei cristalli di specie diversa di uno stesso sistema. È per ciò che lo studio ottico dei corpi cristallizzati costituisce, in analogia dello studio dei fenomeni termici, elettrici e magnetici, un elevatissimo argomento di scienza ed un ottimo mezzo per determinare il sistema di una data forma e di una data sostanza.

Ma questi fenomeni ottici riescono singolarmente modificati quando i cristalli coi quali si osservano sono dotati di *emiedria strutturale*, che è quanto dire della vera ed assoluta emiedria. È parimente noto che la polarizzazione della luce fu scoperta dal

Digitized by Google

Malus nel 1808, avendo questo fisico esaminato dei raggi polarizzati per riflessione; che Arago scuoprì essere i due raggi derivati dalla doppia rifrazione polarizzati in piani fra loro perpendicolari; che Biot fino dal 1813 espose le leggi fisiche dei principali e relativi fenomeni, e che per il primo osservò, che il *piano di polarizzazione* di un raggio polarizzato veniva deviato a destra od a sinistra dai varii cristalli di quarzo, convenientemente tagliati e adoperati, obbedendo, non ostante, alle medesime leggi generali; finalmente, che lo stesso illustre fisico riconobbe analoga azione deviatrice del piano di polarizzazione dei raggi in molte altre sostanze tratte dall'impero organico, quali, a modo d'esempio, l'essenza di trementina, le soluzioni di zucchero, di canfora, di acido tartrico, ecc., dando notizia nel 1815 di cotanto preziosa scoperta.

L'alto interesse dei fenomeni dell'emiedria e la dipendenza di questa dalla costituzione molecolare dei corpi cristallini emerge massimamente dagli studii e dalle scoperte di Biot, di Herschell, di Pasteur e di Marbach.

L'acido tartrico ed i tartrati vi sono presi in ispeciale considerazione.

Chiamando *attive* ed *inattive* le sostanze cristallizzate, secondochè deviano o no il piano di polarizzazione di un raggio polarizzato, il Biot aveva annunziato, fino dal 1815, che l'acido tartrico è attivo, mentre è inattivo l'acido paratartrico o racemico, suo isomero; inoltre, che mentre il quarzo in cristalli è un minerale attivo che diviene inerte quando sia fuso e vetrificato, invece le sostanze attive derivate dai corpi organici, nel costituirsi in cristalli solidi, completando le loro individuali emiedrie, riducendosi strutturalmente simmetriche, perdono la proprietà deviatrice che possedevano in istato di soluzione. Nel quarzo l'emiedria strutturale sta nella particella fisica già costituita in vera solidità cristallina; nei composti organici attivi sta nella particella fisica di soluzione, direttamente dipendendo dall'asimmetrico ordinamento delle molecole chimiche che la compongono. Herschell, nel 1820, osservando nel quarzo i fatti cristallografici segnalati dall'Haüy, e i fenomeni ottici descritti dal Biot, scuoprì un'intima connessione fra il senso della deviazione del raggio polarizzato e la direzione della plagiedria; la quale connessione consiste in ciò, che i cristalli plagiedri di destra (fig. 104, A) deviano a destra il piano di un raggio polarizzato, mentre invece lo deviano a sinistra i cristalli con plagiedria sinistrorsa (fig. 104, B).

Pasteur, studiata con grande diligenza la cristallografia per procedere utilmente nelle chimiche investigazioni, scuoprì nell'acido tartrico e nei tartrati le facciette di emiedria, quali sono d'ordinario pochissimo appariscenti. Talvolta i cristalli di questi composti sembrano portar tutte le faccie volute dalla completa simmetria, *mostrandosi peraltro diversamente particolareggiate quelle fra loro (alternanti.*

Tenne dietro a questa scoperta la più feconda osservazione relativa ad uno studio siffatto; che, cioè, *i tartrati sono tutti emiedrici, e tutti nel medesimo senso.*

Ciò verificato, prevedesi che debbano tutti deviare nel medesimo senso il piano di un raggio polarizzato; e ritornando sul fatto già scoperto dal Mitscherlich, che il tartrato ed il paratartrato di soda ed ammoniaca possiedono eguale composizione chimica, egual forma cristallina, ed eguali pure il peso specifico, la doppia rifrazione, l'angolo degli assi ottici, ecc., tuttavia essendo *attiva* la soluzione del tartrato, mentre è *inattiva* quella del paratartrato, non tardò il Pasteur a trovare la ragione di una così marcata differenza, a prima giunta inesplicabile, fra due sali cotanto identici per le loro proprietà fondamentali. La ragione trovata fu questa: i cristalli dei due sali sono tutti emiedrici, ma quelli del tartrato lo sono con eguale orientazione delle loro facciette plagiedre, mentre quelli del paratartrato *presentano facciette plagiedre orientate a destra alcune, altre a sinistra.* Avvi perciò compenso fra le azioni deviatrici opposte proprie delle due opposte maniere di emiedria; talmentechè, separati i cristalli del paratartrato emiedrici di destra da quelli emiedrici di sinistra, le loro soluzioni si manifestano attive, e deviano il piano di polarizzazione nel senso medesimo della emiedria loro propria.

Trovasi adunque nei cristalli di paratartrato doppio di soda e di ammoniaca quel doppio modo di emiedria, dextrorso e sinistrorso, che senza esigere nelle forme differenza geometrica e di fisiche proprietà, pure implica l'impossibilità di sovrapposizione delle forme medesime. Una coppia di tali forme emiedriche, non sovrapponibili, si può facilmente comprendere immaginando una di esse e la sua immagine guardata in uno specchio; ovvero riferendosi a due spirali del medesimo diametro, del medesimo passo e della medesima costituzione, ma svolgentisi a destra l'una, l'altra a sinistra; ovvero alle parti eguali che si corrispondono a destra ed a sinistra di un medesimo essere organizzato, simmetricamente costrutto rispetto ad una linea mediana.

I due acidi, *tartrico dextrorso* e *tartrico sinistrorso*, imprimono ai piani di polarizzazione identiche deviazioni, rigorosamente eguali nel loro valore. Unendoli a pesi eguali, in istato di soluzioni molto concentrate, svolgesi calore, ed il liquido si solidifica per l'abbondante cristallizzazione dell'acido paratartrico.

Ambedue questi acidi danno origine ad eguali derivati, nei quali per altro si continua il carattere emiedrico con impossibilità di sovrapposizione. Acidi

e sali derivati offrono perciò, nel caso che consideriamo, un notevole esempio d'isomeria per struttura molecolare.

In conclusione, quando le molecole dei corpi cristallini compongono sistemi dissimmetrici, o particelle fisiche sottoposte ad un dinamismo che possiamo paragonare, onde formarcene idea, ai movimenti spirali od elicoidi, dextrorsi o sinistrorsi, i cristalli del corpo manifestano la dissimmetria molecolare mercè l'*emiedria non sovrapponibile;* questa istessa condizione manifestasi per la proprietà ottica rotatoria. Nei casi di dissimmetria strutturale in due sensi opposti, le due modalità possiedono le attitudini fisico-chimiche nello stesso grado; talchè, artificialmente associate, si neutralizzano perfettamente.

Può palesarsi tuttavia qualche differenza, poste che esse siano in presenza di certe speciali azioni fisico-chimiche e fisiologiche, relative ai corpi organizzati; per es., inducendo una artificiale fermentazione nella soluzione del paratartrato di ammoniaca, se ne vede influenzato soltanto il tartrato destrorso, rimanendone esente il sinistrorso, che a fenomeno compiuto si può ottenere perfettamente libero e cristallizzato. Si comprende che l'andamento ed il grado del fenomeno di fermentazione si potrà facilmente determinare mercè l'osservazione ottica del liquido, che, inattivo da principio, va acquistando a poco a poco una vie crescente attività *levogira* del piano di polarizzazione.

Potendosi sdoppiare una sostanza inattiva sulla luce polarizzata, quale è l'acido racemico, in due sostanze inversamente attive e di eguale intensità nel loro potere rotatorio (v. anche le sper. di Carlet, *Compt. rend.*, t. LI, pag. 139), ne consegue la possibilità, che molti composti chimici, tuttora riguardati siccome otticamente inerti, sieno tali solo per il fatto della *compensazione*, vale a dire per l'effettuata neutralità dei cristalli resi simmetrici ed oloedrici dalla loro associazione reciproca.

Le recentissime esperienze del Jannettaz sopra i rapporti delle variazioni delle forme negli allumi e dei mezzi nei quali essi cristallizzano (*Bull. de la Soc. ch. de Paris*, genn. 1870), ci avvertono intanto, che l'acido cloridrico influenzando la formazione dei cristalli ottaedrici di allume di potassa o di allume ammoniacale, senza minimamente alterarne la composizione chimica, vi determina la comparsa di faccette emiedriche, le quali spettano al più semplice dei pentagono-dodecaedri del primo sistema. È bensì vero che il fatto può interpretarsi in doppia maniera, vale a dire supponendo che i cristalli di allume sieno sempre emiedrici, presentando un'apparente oloedria per la riunione in ogni cristallo delle due asimmetriche individualità, ad inversa struttura; e che quindi l'acido cloridrico agisca scindendoli o sdoppiandoli, turbandone il reciproco equilibrio; ovvero che, appunto per la speciale azione dell'acido istesso, l'allume divenga emiedrico, senza esserlo per virtù propria ed essenziale. Ad ogni modo, è fatto questo degno di molta considerazione, tanto più che i cristalli cubici di allume tenuti nell'acido cloridrico si corrodono a poco a poco, e le solcature che vanno originandosi accennano ad una distribuzione coordinata colle modificazioni generatrici del medesimo pentagono-dodecaedro.

Produzione artificiale dei cristalli.

Ogni mezzo valevole a ridurre ed a mantenere per un tempo sufficiente le particelle dei corpi cristallini in libertà di movimento e di reciproca orientazione può definirsi come un processo di cristallizzazione artificiale.

Le particelle cristalline possono esser rese mobili, le une rispetto alle altre, sia mediante il calore che dilati la massa nella quale sono aggregate, sia mediante un solvente che valga a disgiungerle, sia mediante una prolungata azione meccanica che le ponga in vibrazione. Possono pur costituirsi mobili e libere fra loro nell'atto del loro formarsi per una reazione chimica effettiva. Ciò in teoria. In pratica questi modi generali per ottenere i cristalli sono rappresentati da più e differenti processi, dei quali giova dare una particolareggiata nozione. Eccone il sommario:

Processi per la produzione artificiale dei cristalli.

Sommario.

1° *Raffreddamento delle soluzioni sature.*
2° *Evaporazione delle soluzioni sature.*
3° *Assorbimento del solvente di una soluzione satura con una sostanza avida di esso.*
4° *Soluzione di sostanze cristallizzabili nei solventi fusi.*
5° *Soluzione e reazione di corpi ad alta temperatura e pressione.*
6° *Lento passaggio di soluzioni attraverso corpi porosi; dialisi, lenta reazione, ecc.*
7° *Azioni elettrochimiche fra due soluzioni che lentamente vengono in contatto.*
8° *Fusione di sostanze cristallizzabili.*
9° *Decomposizione ignea di composti per la quale si ponnono in libertà corpi atti a cristallizzare.*
10° *Azione di vapori sopra corpi solidi.*
11° *Reazione di vapori sotto l'influenza del riscaldamento.*
12° *Sublimazione di sostanze cristallizzabili.*
13° *Attriti ed azioni meccaniche.*
14° *Prolungato riscaldamento senza fusione reale.*

1° Quando un liquido scioglie una sostanza cristallina non fa che scindere i gruppi poliedrici o

Digitized by Google

particelle fisiche che la costituivano, riducendole alla più semplice condizione di particelle elementari proprie dello stato di liquidità.

È ben naturale che in questo disgregamento si abbia impiego di calore, quindi raffreddamento della massa ove compiesi, limitato tuttavia dal calore reso libero dal nuovo equilibrio che va compiendosi fra le particelle del solvente e quelle della sostanza disciolta. Allorquando tale equilibrio è completo fra i due corpi in presenza, ad una temperatura data e ad una data pressione, la soluzione è *satura* a quella temperatura ed a quella pressione.

La solubilità di un corpo vedesi crescere nel maggior numero dei casi elevando la temperatura del solvente, vale a dire aumentando la quantità di calore che nell'unità di tempo può ridursi in forma di movimento intermolecolare. Ne segue che, saturata una soluzione, per es., a 100°, vi si troverà disciolta una quantità di materia maggiore di quella che sarebbesi sciolta a 50°. Se la temperatura scenderà a 50°, tornerà libera ed in istato solido la materia in eccesso.

In generale adunque saturando a caldo le soluzioni e facendole raffreddare si ha il ripristinarsi allo stato solido delle particelle cristalline dei corpi disciolti; si può realizzare la loro simmetrica orientazione ed il loro aggruppamento in poliedri elementari primitivi, e quindi la definitiva formazione dei cristalli.

Poche sono le sostanze che, per avere la solubilità loro propria poco diversa alle diverse temperature, o per essere più solubili a freddo che a caldo, fanno eccezione a questa regola. Il salmarino dà esempio del primo caso, il solfato idrato di calce, del secondo.

2° È facile ottenere da una soluzione satura il ripristinamento delle particelle solide cristalline, per un'altra cagione, vale a dire per l'eliminazione progressiva di parte del solvente ed anche della sua totalità, in molti casi speciali; basta infatti lasciare evaporare il solvente medesimo, la qual cosa può avvenire ancorchè la temperatura della soluzione si mantenga costante. Perciò anche dall'evaporazione di una soluzione satura si possono ottenere i cristalli.

3° Parimente, data una soluzione satura, mettendo in contatto del solvente un corpo che ne sia avido, può sottrarsene una quantità bastevole per dar luogo alla formazione dei cristalli, senza variarne il grado di temperatura. Si ottengono diffatti cristalli di solfato di rame e di nitrato di potassa versando dell'alcole nelle soluzioni sature di questi sali. L'alcole si appropria parte dell'acqua, e restano libere di aggregarsi in cristalli le particelle saline che vi stavano già connesse in equilibrio molecolare.

Chiamasi *acqua madre* una soluzione già attiva nel generare i cristalli, e che diffatti andò producendone, ma che non può produrne ulteriormente, per esser tornata, esaurendosi, nello stato di saturazione normale, alla temperatura dell'ambiente.

Preparata che si abbia una soluzione di una sostanza atta a formarsi in cristalli, la forma di questi, le dimensioni, il reciproco ordinamento loro possono variare al variare delle condizioni che ne influenzano la genesi e lo sviluppo. I cristalli sogliono formarsi più regolari, nitidi ed omogenei nella loro massa, quanto più quietamente avvengano il raffreddamento o l'evaporazione delle soluzioni loro. Se mentre compiesi in queste il lavorio cristallogenico si agitino ripetutamente, i cristalletti, piccoli e mal definiti, si aggregano confusamente fra loro, ciò che ben si conosce avvenuto pei cristalletti di calcare del marmo statuario e per quelli di zucchero della qualità che dicesi in pani.

Deve notarsi che, se i cristalli si producono per raffreddamento del liquido solvente, la loro generazione può effettuarsi in ogni parte della massa, compiendosene l'aggregamento in poliedri maggiori dove sono più energiche le attrazioni e dove agisce pure la gravità, quindi verso le pareti e più particolarmente sopra il fondo del recipiente.

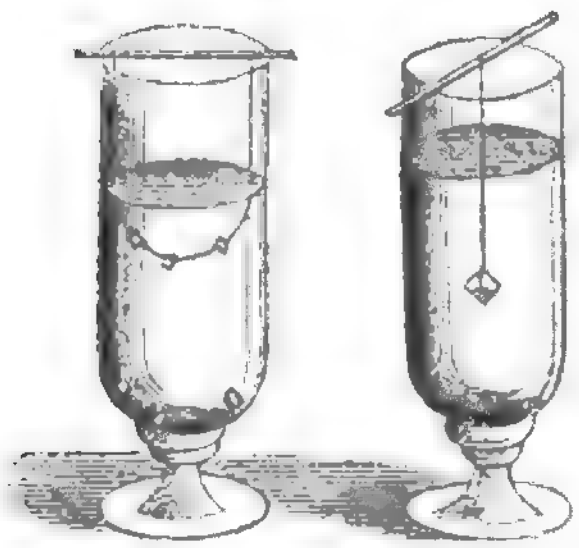
Se invece la semplice evaporazione sia la causa del formarsi i cristalli, le particelle solide andranno producendoli solo alla superficie del liquido per discenderne poi al fondo sol quando abbiano raggiunto un peso sufficiente nel loro progressivo sviluppo.

Giunte le particelle cristalline in contatto delle pareti del vaso ove si effettua la cristallizzazione, è chiaro che dovranno incontrare in queste un ostacolo per l'uniforme loro accrescimento. Sulle superficie di contatto fra i cristalletti ed una parete non potranno deporsi, come sulle superficie libere, gli strati di accrescimento. Le forme perderanno la loro completa regolarità ed esteriore simmetria. Il Leblanc propose, per ottenere voluminosi e regolari cristalli, di collocarne alcuni, spontaneamente formatisi, entro soluzioni sature, ma non troppo attive, contenute in vasi a fondo piano; e di rivolgere i cristalli medesimi, a misura che si accrescono, per impedire che una faccia qualunque resti sottratta all'incremento regolare che si effettua sulle altre. Lo scrivente ha potuto ottenere con facilità magnifici e regolarissimi cristalli con il seguente artifizio: immergesi nella soluzione un filo sottilissimo, quale può ricavarsi, per es., da un bozzolo di seta; perchè esso scenda nel liquido è bene bagnarlo avanti col liquido stesso, ed è utile che non peschi affatto verticale nè troppo teso.

Ordinariamente qualche particella salina vi rimane adesa, e vi si formano sopra, a poco a poco, dei piccoli cristalletti. Ciò ottenuto, si sceglie quello più nitido e ben distinto, si pulisce delicatamente il filo dagli altri visibili, lavandolo con un pennello ed acqua pura, e si taglia ciò che ne avanza sotto il cristallino

che si è scelto. Si ripone allora ad ingrossare nella medesima soluzione, sospendendolo nel mezzo del recipiente. Il cristallo s'ingrossa così con mirabile regolarità e indefinitamente, tanto più quando abbiasi cura di rinnovare la soluzione a misura che va esaurendosi (v. fig. 107).

Figura 107.



Accade bene spesso che i cristalli più voluminosi, circondati da altri minori in una massa cristallina, entro le acque madri, attraggano adagio adagio questi ultimi, quasi assorbendoli, acquistando perciò vie maggiori dimensioni.

Se il vaso dove ha luogo una cristallizzazione per parte di qualche soluzione satura ha il fondo piano, e se la massa liquida è di una qualche altezza, i cristalli si formano come d'ordinario, aggruppandosi con maggiore o minor varietà di posizione relativa.

Ma se la soluzione vi formi soltanto un velo liquido, da cui una pronta evaporazione può eliminare quasi tutto il solvente, in tal caso si formano alcuni cristalli primordiali in determinati centri, cui convergono poi moltissimi di quelli che vanno successivamente generandosi; di guisa che si hanno all'ultimo dei cristalli assai voluminosi la cui grossezza è molto più grande di quello del velo liquido della soluzione, e si vedono generalmente circondati da un'area libera, limitata da un cerchio di minori cristalletti; a questi succedono poi quelli sparsi sul piano senza norma apparente, perchè meno influenzati dalle prevalenti attrazioni (fig. 108). Quasi sempre i cristalli per tal guisa formatisi offrono una bella *tremia* sulla faccia che stava in contatto del piano sul quale essi posavano.

Le cristallizzazioni che si producono per via essenzialmente idrica si prestano in modo speciale allo studio delle influenze esercitate sulla genesi dei cristalli dalla temperatura del mezzo e dalle condizioni accessorie concomitanti. Fra queste sono più rimarchevoli la natura degli apparecchi, l'azione reciproca dei cristalli che si generano e quella di altre sostanze postevi in presenza, alcuni miscugli meccanici, l'intervento di azioni elettriche e magnetiche nella massa in via di cristallizzazione, il grado di quiete di questa, e la maggiore, minore o nulla pressione atmosferica.

Azione della temperatura. — Al di sotto di 100°, nelle soluzioni acquose, il grado di calore influisce

Figura 108.

sulla rapidità della evaporazione e sulla prontezza di aggregamento delle particelle cristalline, quindi ancora sulla nitidezza delle faccie dei cristalli. Al di sopra di 100°, in ben altra maniera può rivelarsi l'influenza della temperie in analoghe circostanze. È un vero mutamento di forme, è il dimorfismo propriamente detto quello che d'ordinario ne consegue, ciò che può verificarsi tanto nelle sperienze di gabinetto, quanto nei giacimenti naturali dei minerali cristallizzati. S'intende che per elevare la temperatura di una soluzione acquosa di parecchi gradi sopra 0° si richiede l'intervento di pressioni relativamente crescenti; ma pare molto probabile che sia minima l'influenza delle pressioni rispetto a quella della temperatura, per l'effetto adesso accennato. Facendo variare la pressione sopra una soluzione acquosa della quale si mantenga costante la temperatura, i cristalli si formano senza modificazioni notevoli, purchè non si raggiungano pressioni enormi od inversamente il vuoto barometrico. In quest'ultimo caso alcune soluzioni sature sembra che perdano l'attitudine a somministrare cristalli, quelle, per es., del solfato di soda.

A questo proposito deve tenersi conto dei fenomeni di *soprasaturazione* che possono venire indotti nelle soluzioni saline, particolarmente in quelle appunto del solfato di soda; fenomeni che trovano il loro esatto riscontro in quelli di *soprafusione* delle sostanze fusibili, cristalline, e che si manifestano in ogni caso col discendere che fa la temperatura di una soluzione satura, o di una massa fusa, ben oltre il limite di generazione dei cristalli, senza che questi si vadano formando, purchè si mantengano lo stato di quiete e le altre condizioni necessarie all'attuazione dei fenomeni stessi. Interrompendosi tali condizioni, soprattutto turbandosi lo stato di quiete o d'inerzia

cristallogenica del liquido col gettarvi un frammento solido di un cristallo dello stesso corpo liquefatto, immediatamente si originano dei cristalli nelle regioni poste in moto, propagandosene rapidamente la formazione e l'incremento per tutta quanta la massa. Si avvera intanto un notevole inalzamento di temperatura, fino al grado nel quale doveva normalmente prodursi la cristallizzazione, grado perciò corrispondente a quello della saturazione o della fusione; e si stabiliscono altresì correlativi mutamenti di volume e di densità (*vedi* SOLUZIONI SOPRASATURE).

Il dimorfismo, questo effettivo cambiamento di forma geometrica nei cristalli può altresì realizzarsi nelle soluzioni raffreddandole sotto 0°. Tuttavia è indispensabile un'avvertenza a questo proposito: il Davy, il Mitscherlich ed altri, che sperimentarono intorno a tali fenomeni, ammisero che in molti casi la variazione di temperatura del liquido oltre certi limiti determinasse una corrispondente differenza nel rapporto fra le molecole di acqua di cristallizzazione e quelle del sale cui andavano ad aggregarsi, e facesse variare così la composizione ancora dei cristalli che andavano formandosi.

Se per tale ragione emergono differenze nella forma geometrica dei cristalli medesimi, ciò non implica altrimenti il dimorfismo; ma questo rimane bensì evidente e confermato in tutti quei casi nei quali, i sali che si ottengono diversamente cristallizzati dalle loro soluzioni, per mezzo di sufficienti variazioni di temperie, e che non sono anidri, offrono immutabile il rapporto sopra ricordato, vale a dire conservano invariata la loro composizione centesimale. Ne dà esempio il carbonato di calce, le cui due forme incompatibili, romboedrica l'una e prismatica a base romba l'altra (calcite ed aragonite), possono ottenersi da identiche soluzioni di bicarbonato calcare, facendole passare da poco elevata temperatura ad una superiore ai 100°. Non deve trascurarsi infine l'opinione desunta dalle osservazioni sui giacimenti di minerali cristallizzati, che, cioè, in certi casi la *rapidità dell'evaporazione* possa sostituirsi all'influenza del calore per produrre il dimorfismo. Certe varietà di carbonato calcare prismatico (aragonite) si trovano formate in luoghi dai quali, per molti argomenti, deve escludersi l'azione di temperature superiori a 100° centigradi, ma che furono invece evidentemente percorsi da attive correnti di aria. Tali, alcune gallerie di miniere, poste in diretta comunicazione coll'esterno e ben poco profonde, bagnate sulle loro pareti da filtrazioni calcarifere, percorse da energica ventilazione, che vedonsi talvolta incrostate qua e là da strati di perfetta aragonite.

Cristallizzatoi. Loro qualità e configurazione. — Secondo che i recipienti, artificiali o naturali, nei quali si produce una cristallizzazione variano nella loro natura, si osservano corrispondenti variazioni nei cristalli che vi si raccolgono. Dimostra l'esperienza che i vasi di grè accelerano la cristallizzazione in confronto a quelli di vetro. L'osservazione insegna che le pareti liscie e levigate dei filoni si rivestono più difficilmente di cristalli, mentre ne son ricoperte le regioni scabre ed ineguali.

La configurazione dei recipienti ben poco influisce sulla formazione dei cristalli dalle soluzioni che contengono, tutt'al più agevolandola, se a bocca molto allargata, per esserne facilitata l'evaporazione.

Le sostanze che tendono a pigliare una struttura fibrosa quando cristallizzano, sogliono, negli spazii ristretti, nelle fenditure, ecc., disporre le loro fibre perpendicolari alle opposte pareti dello spazio loro concesso; anche nei cristalli propriamente detti suole avvertirsi la tendenza alla posizione verticale sulle pareti cui vanno addossandosi.

Azione reciproca dei cristalli di diverse sostanze in presenza. — Importantissima a considerarsi si è l'azione che i cristalli di una data sostanza possono esercitare sopra quelli di sostanze affatto diverse, in via di formazione, posti che sieno in presenza gli uni degli altri; soprattutto se le forme sieno in tutti eguali o consimili.

Basterebbe citare, in conferma di questo, la bella esperienza del Senarmont. Un romboedro di spato calcare venne immerso in una soluzione di nitrato di soda, restandovi illeso ed in apparenza inerte. Frattanto i cristalli pure romboedrici del nitrato sodico (isomorfo collo spato calcare) si orientarono identicamente col romboedro posto loro in presenza, si addossarono a questo con egual posizione delle loro faccie omologhe, dimostrando di subirne nel modo più assoluto una potente influenza.

Ciò che rende viepiù importante ed istruttiva questa sperienza si è, che altri cristalli di spato calcare, aventi pure struttura romboedrica, ma di forma esteriore differente, scalenoedri per es., o prismi esagonali, esercitavano consimile azione orientatrice, *mentre altre forme romboedriche con diversa struttura fisica riuscivano affatto indifferenti.*

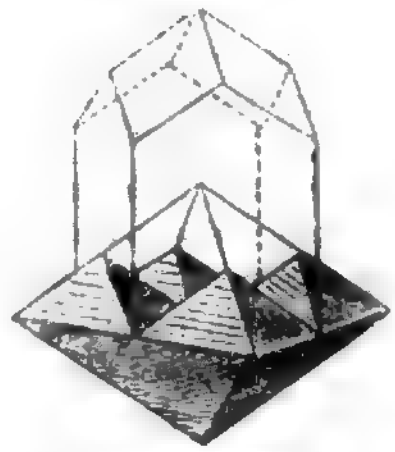
Il Lavalle dimostrò che certi cristalli, appositamente mutilati, *potevano essere completati da sostanze isomorfe*, nelle cui soluzioni venissero immersi. Troncando gli angoli degli ottaedri di nitrato di piombo formatisi con perfetta limpidità in una soluzione acida di questo sale e poi immergendoli in una soluzione neutra, si formano sulle sei troncature altrettante piramidi ben riconoscibili, perchè opache in causa della neutralità del liquido. I cubi di allume immersi in una soluzione di sal marino si accrescono per nuovi strati di particelle cubiche somministrate da quest'ultimo composto.

In natura sonosi osservati di frequente casi notevolissimi di questa stessa indole. Ora sono cristalli di feldispato ortose rivestiti da cristallini del feldi-

by Google

spato albite ugualmente orientati, in ragione della somiglianza di certi loro valori angolari. Ora sono cristalli di silicato di zirconia, immedesimati quasi con altri di fosfato d'ittria aventi consimile forma primitiva (fig. 109); in altri casi sono cubi di galena omologamente situati con altri cubi di spato fluore (filone di Snailbach); ovvero prismi esagoni di berillo che si aggregano simmetricamente con altri simili di tormalina, e così via dicendo. Dai quali fatti possono derivarsi veramente importantissime generalizzazioni.

Figura 109.



Miscugli. — I miscugli esercitano azione differente sulle soluzioni e sui cristalli che ne traggono origine, a seconda che sono puramente meccanici, oppure dipendono da sostanze solubili introdotte nelle stesse soluzioni sulle quali si esperimenta.

Mescolando ad una soluzione satura materiali insolubili, in polvere tenuissima, talmentechè i cristalli debbano formarsi in una specie di poltiglia, si osserva che questi assumono forme molto semplici e regolari, restando isolati e completi, e che la semplicità e regolarità loro non è contrariata, ma piuttosto è favorita dalla inclusione di considerevoli quantità della materia polverulenta. Sono rimarchevoli i cristalli naturali di quarzo e di calcite, di sorprendente regolarità, abbenchè inquinati da forti proporzioni di materiali eterogenei che vi stanno imprigionati.

Altrettanto suole aver luogo se ad una soluzione si uniscono sostanze gelatinose colloidi. Se poi nel miscuglio di una soluzione con una sostanza in polvere questa resti sospesa nel liquido, i cristalli si producono come se la sostanza fosse pura. Tuttavia possono includer parte di quella polvere ed aggregarla alla loro massa secondo piani paralleli, subordinati alla struttura fisica loro propria.

4° Il disciogliersi di un corpo solido in una massa fusa per alta temperie deve riguardarsi come un caso speciale delle comuni dissoluzioni quali si compiono per parte dei solventi liquidi all'ordinaria temperatura ambiente. Ed invero, se alla superficie del nostro globo la temperatura fosse dovunque al di sotto di 0°, per isciogliere un sale nell'acqua bisognerebbe prima liquefar questa, perchè si troverebbe tutta allo stato di solido ghiaccio. Se invece si avesse, pure alla superficie terrestre, un grado di calore molto più elevato, sarebbero già liquide tante sostanze che si ottengono tali col solo mezzo di una più o meno facile fusione.

L'idea tanto ingegnosa di sciogliere un corpo resistente agli ordinarii solventi col mezzo di sostanze già fuse e liquefatte dal calore fu applicata da Ebelmen fino dal 1848 all'artificiale riproduzione di molti minerali cristallizzati, e permise di veder cristallizzare nel laboratorio del chimico molti composti per l'avanti sempre ottenuti allo stato amorfo; condusse perciò a varii risultati del maggiore interesse. Kuhlmann e Sainte-Claire Deville praticarono essi pure la produzione artificiale dei cristalli col medesimo processo, sempre basandosi sullo stesso principio generale che un corpo fuso può divenire il solvente di altri corpi. Se questi corpi sono atti a cristallizzare, svaporandosi il solvente o raffreddandosi la soluzione fino a ridursi solida, potranno prodursi i cristalli. Con azioni meccaniche o chimiche, disgregando cioè la massa solidificata, ovvero trattandola con reattivi inerti sui cristalli che vi s'includono, possono aversi questi isolati e liberi, per esaminarne i caratteri ed impiegarli allo scopo pel quale vennero prodotti.

L'acido borico, il sal borace, i fosfati alcalini, il sale di fosforo, ecc. s'impiegarono principalmente dall'Ebelmen come solventi, e con tanto maggiore vantaggio in quanto che, dopo essersi fusi ad alto grado di calore ed aver disciolto il corpo che volevasi cristallizzato, potevano lentamente svaporarsi. Calcolavasi in precedenza la proporzione delle sostanze da impiegarsi. Si ponevano i miscugli entro navicelle o cassule di platino contenute da vasi aperti di grè refrattario, ovvero in crogiuoli brascati o di carbone; si collocava il tutto sia in un forno da porcellane, sia nella fucina da laboratorio. Dopo la solidificazione definitiva, per isolar totalmente i cristalli dal loro solvente, trattavasi questo con acido cloridrico. I cloruri di sodio, di calcio, di piombo, di ferro e di manganese, alcuni fluoruri, ecc. furono altresì utilizzati dai varii sperimentatori in questo processo medesimo, da cui provenne un vero tesoro di ricerche e di osservazioni, ed una ricca serie di prodotti cristallizzati, corrispondenti a molte fra le cospicue specie del regno minerale.

Giova ricordare a questo proposito che nelle vetrerie producesi talvolta spontaneamente un analogo processo cristallogenico. Diffatti certi silicati specialmente di calce che si poterono formare nella pasta vetrosa e vi rimasero temporariamente disciolti, vedonsi adunati poi colle loro particelle, le quali generano presso il fondo della massa vetrosa, quasi vi fossero lentamente discese, variati aggruppamenti di minuti cristalli. La viscosità del vetro che ne era il solvente permette bene spesso che alcuni gruppi vi rimangano sospesi, soprattutto se la massa tenda a raffreddarsi; ed in tal caso si vedono per traspa-

by Google

renza delle stellette cristalline sferoidali elegantemente diffuse nel vetro limpido e definitivamente indurato.

5° Molte e grandiose esperienze per la produzione dei cristalli furono praticate disciogliendo le sostanze sulle quali volevasi agire entro solventi liquidi, ma fortemente riscaldati, e sotto l'influenza di enormi pressioni.

Il meccanismo più usitato in queste utili ma pericolose ricerche consiste nell'introdurre separatamente, entro tubi di vetro con robuste pareti, due soluzioni atte a reagire fra loro ed a generare nuovi composti cristallizzabili, provocando poi la reazione, dopo avere ermeticamente chiuso quei tubi e dopo averli sottomessi ad una variabile temperatura.

Ad evitare le pericolose e violente esplosioni, si sogliono rinserrare quei tubi, di loro natura molto resistenti, entro canne di ferro ben saldate, riempiendo d'acqua lo spazio interposto fra le pareti interne di ogni canna e le esterne del tubo introdottovi. Il vapore di quest'acqua fa equilibrio colla propria tensione, durante l'arroventamento, alla tensione sviluppatasi nell'interno del tubo.

Anche le robuste bottiglie di grè vennero utilizzate con analogo intento; si empiono di una soluzione destinata a reagire sopra di un'altra che vi si introduce chiusa in una fragile ampollina di vetro. Dopo di avere saldamente serrata la bottiglia, si agita in modo da rompere l'ampolla inclusavi, acciò i liquidi vengano in contatto e si stabilisca la voluta reazione; dopo di che si pone entro forni continuamente attivi nei quali subisce un prolungato arroventamento. Talvolta ne avviene lo scoppio; ma se questo si evita, la bottiglia offre ben di sovente i cristalli di sostanze affatto insolubili alle ordinarie temperature e pressioni, negli ordinarii solventi.

6° Si possono avere altresì per via idrica i cristalli di una data sostanza insolubile nell'acqua preparando due soluzioni, atte a produrre colla loro reciproca reazione la sostanza medesima, e separandole poi con diaframmi porosi, acciò vengano molto lentamente in contatto fra loro. Questo metodo, che può aver qualcosa di comune con i fenomeni dell'analisi dialitica e dell'endosmosi, mentre non esige che tempo per produrre cristalli di notevoli dimensioni, può rappresentare uno dei processi più frequenti in natura, nella crosta terrestre, per la genesi di parecchie specie minerali affatto insolubili nell'acqua e che pur ci si presentano in magnifiche e grandiose cristallizzazioni.

Ed invero, mentre nei laboratorii suolsi mettere in pratica mediante vasi porosi contenenti una soluzione ed immersi in maggiori recipienti con l'altra soluzione diversa, ovvero con tubi ad U, divisi nella piegatura da un turacciolo permeabile e pieni colle due diverse soluzioni nelle due branche opposte, ovvero con tubi chiusi in basso da membrane o da tappi d'argilla, di legno o di carbone, pure contenenti una delle due soluzioni ed immersi nell'altra; invece nella crosta terrestre gli strati di roccie più o meno permeabili, più o meno differenti per composizione, per grossezza, per temperatura, ecc., irrigati da acque generalmente cariche di svariati composti solubili, riproducono in grande quelle medesime speciali disposizioni.

7° Se poi, dietro il primo esempio dato dal Becquerel, si fa passare una corrente elettrica nei liquidi separati, mediante strisciole di rame che peschino nelle soluzioni differenti, potranno agevolarsi singolarmente certe reazioni, determinarne di nuove, raccogliere i cristallini sulle strisciole metalliche, e variare il meccanismo stesso cui si subordinano le forme dei cristalli che vanno gradatamente sviluppandosi.

8° Tutte le sostanze cristalline fusibili senza decomposizione possono, in teoria, aversi effettivamente cristallizzate fondendone le masse e lasciandole poi ripigliare gradatamente lo stato di solidità.

Alcune materie si prestano, peraltro, in maniera speciale a questo processo. Sono quelle che non esigono per fondersi eccessive temperature e che d'altronde possiedono molta tendenza a conformarsi in cristalli. Sono notissimi gli esempi del bismuto e del solfo, potendosi da questi corpi, con tutta facilità ed eleganza di sperimento, ottenere magnifiche cristallizzazioni.

Per porre bene in evidenza i cristalli che vanno producendosi nella massa fusa in via di raffreddamento, si toglie dal fuoco il vaso nel quale si è operata la fusione, e che suole essere un crogiuolo; ma non se ne allontana molto, acciò il raffreddamento si compia a poco a poco. Si sta attenti per sorprendere il momento in cui va formandosi alla superficie una pellicola solida, per l'intrecciarsi ed aggregarsi di tanti cristalletti, e quando la pellicola, crescendo di grossezza, è divenuta una crosta, si fora in due punti con un arnese di ferro arroventato; si rovescia senza fretta e senza scosse il vaso, in maniera che quanto ancora vi è liquefatto nell'interno possa sgorgare da uno dei fori, mentre dall'altro foro passa l'aria per sostituire il vuoto e facilitare l'efflusso. Si ottiene così una cavità, che, aperta dopo la totale solidificazione, si mostra rivestita di cristalli, tanto più belli, nitidi e voluminosi, quanto più delicatamente venne condotta l'operazione.

Il solfo produce così sottili cristalli in forma di aghetti, convergenti al centro dello spazio, elastici e limpidi da principio, che in seguito si opacano e divengono fragilissimi. Il bismuto assume forme romboedriche con apparenza di cubi leggiadramente intagliati da tremie, le quali ricordano colla disposi-

zione loro le orlature dette *alla greca*, e spesso rivestite da splendide iridescenze.

Nei laboratorii frequentemente si pratica questo processo, sul quale è basata altresì l'operazione metallurgica detta *pattinsonaggio*, per accrescere la proporzione di argento nel *piombo d'opera* da coppellarsi. Si estraggono diffatti dal piombo d'opera fuso i cristalli che vanno gradatamente formandosi e che risultano di piombo pressochè purissimo, restando l'argento nella massa liquefatta.

Anche a proposito di questo processo havvi una cosa importante da avvertire. Esistono alcune sostanze che possono cristallizzare per fusione e lo possono eziandio per soluzione, essendo fusibili e solubili al tempo stesso. Queste sostanze sono *dimorfe*, perchè la differenza nel modo di prodursi dei cristalli implica pur differenza di forma geometrica ed il più delle volte con reciproca incompatibilità delle forme prodotte. Il solfo ne dà bell'esempio. Cristallizza per fusione come abbiam detto, o meglio ancora cristallizza dalle sue soluzioni sature nel solfuro di carbonio. È dimorfo; i cristallini acicolari dati dalla fusione sono monoclini; sono trimetrici gli ottaedri a base romba ottenuti dalla dissoluzione nel nominato solvente. Si è frattanto recentemente dimostrato che questa condizione non è assoluta, che il dimorfismo deriva dalla temperatura che presiede alla formazione dei cristalli, ed alla quantità di movimento che la determina, indipendentemente dal veicolo nel quale vanno formandosi. Diffatti lo Schützenberger potè ottenere cristalli trimetrici di solfo mediante la vera fusione, tenendolo liquefatto in un matraccio pieno fino al collo, stirando questo collo alla lampada e piegandolo a zig-zag, chiudendolo all'estremità; infine, dopo la completa fusione, ponendo il matraccio in un bagno maria a 90°, onde mantenere la massa in istato di soprafusione. Appena vedevansi formar dei cristalli, si rovesciava il matraccio, s'isolavano i cristalli medesimi, e questi erano appunto ottaedri a base romba, identici agli ottaedri generati dalle dissoluzioni di solfo nel solfuro di carbonio.

Nelle operazioni metallurgiche si vedono talvolta belle cristallizzazioni date dalla semplice fusione dei corpi. Alcune qualità di ghisa assumono struttura ampiamente cristallina durante la fusione loro; i pani di antimonio e di zinco messi in commercio sono soventi volte abbelliti alla superficie da graziose disposizioni stellate, felciformi, ecc., dovute alla cristallizzazione delle loro masse; la stearina, la paraffina cristallizzano pure dopo fusione, al pari di tante altre sostanze organiche e minerali.

9° La formazione di cristalli per mezzo della decomposizione ignea di composti sottomessi ad elevatissimo grado di calore è tuttodì limitata a pochi casi speciali. Sono tuttavia molto notevoli i risultati ottenuti dal Gaudin, dal Debray e dal Despretz, i quali tendevano a risolvere altresì il problema della produzione artificiale delle gemme, compreso lo stesso diamante.

Il Gaudin decomponeva alla fiamma del gas ossidrogene l'allume ordinario e l'allume ammoniacale; dopo la fusione questi sali si decomponevano; se ne volatilizzava l'elemento alcalino e restava libera e fusa l'allumina che si formava in cristalli. È noto che quest'allumina pura e cristallina è la stessa cosa che il *corindone* del regno minerale, le cui varietà limpide e colorate si chiamano rubini, zaffiri, gemme orientali.

Il Debray decomponeva certi miscugli di solfato di magnesia o di solfato di allumina con solfati alcalini, calcinandoli ad alta temperatura entro crogiuoli di platino; otteneva sia della magnesia pura in cristalli ottaedri, corrispondente alla specie minerale *periclasia*, sia della pura allumina in romboedri. Col solfato di manganese si formava una massa cristallina di ossido dello stesso metallo, eguale alla naturale haussmannite.

Il Despretz, coll'elevatissima temperatura prodotta nell'arco voltaico di una forte corrente d'induzione, volatilizzò il carbonio, facendo passare la scarica di questa stessa corrente fra una verga di carbone ed un fascio di fili di platino contenuti in un globo di vetro vuoto d'aria, e non interrompendola durante un lungo periodo di tempo.

La corrente passava dal carbone al fascio metallico che vi sovrastava; ed intanto una specie di polviscolo carbonoso veniva trascinato dall'arco luminoso della scarica ed anneriva i fili di platino. Un mese dopo, arrestata l'esperienza, ed esaminato quel polviscolo con un ingrandimento di 30 diametri, vi si scorgevano delle particelle poliedriche, cristalline, ottaedriche regolari, alcune incolore e brillantissime, tanto dure da rigar lo zaffiro. Esse corrispondevano adunque per composizione, forma, durezza e splendore al vero diamante, abbenchè quasi impercettibili per estrema piccolezza.

10° Per fare agir dei vapori o dei gas sopra sostanze solide per ottenerle in cristalli, il metodo più semplice consiste nel riscaldar queste sostanze in un dato spazio percorso da una corrente del vapore o del gas che si vuole sperimentare. Generalmente lo spazio di cui trattasi è un tubo di porcellana o di ferro, più raramente di vetro, il quale attraversa la regione calda di un fornello a riverbero e che vien posto colle sue due estremità in comunicazione coi generatori dei gas che debbono percorrerlo. Questi generatori, funzionanti anche a distanza, con azione separata o simultanea, a seconda dei casi, sono gli ordinarii apparati per la produzione dei gas e del vapore acquoso. Il migliore studio di questo processo di cristallizzazione potrebbe farsi sulle applicazioni

che fino dal 1849 ne faceva il Daubrée, e sui bellissimi e variati risultamenti che ne conseguivano; ci limiteremo a pochi esempi per darne almeno un'idea. Nel tubo di porcellana, arroventato dal fornello, stava del percloruro di stagno, e passava del vapor acqueo; quasi al di fuori del tubo medesimo, all'estremità opposta a quella d'ingresso del vapore, e dove la temperatura appena giungeva a 300°, si formarono splendidi cristalletti di ossido di stagno; sostituendo il percloruro di titanio si ottennero analogamente cristalli di biossido di titanio, identici alla specie minerale brookite.

Nel solito tubo e nelle stesse condizioni si pose della calce caustica; sopra questa fecesi reagire il vapore di cloruro di fosforo; viva incandescenza accompagnò la reazione, e dopo questa, formatosi cloruro di calcio e fosfato di calce tribasico, si formarono pure piccoli cristallini esagonali di apatite, nei quali parte del cloruro di calcio funzionava, come nel minerale nativo, da elemento di cristallizzazione. Una corrente di fluoruro di silicio sopra l'allumina produsse dei cristalli paragonabili al topazio. Il cloruro di silicio allo stato vaporoso, agendo sulle basi che più generalmente entrano nella composizione delle roccie, dà luogo alla formazione di cloruri basici e di acido silicico cristallizzato, vale a dire quarzo; ovvero di silicati semplici o multipli, che facilmente si conformano in masse cristalline e in cristalli. Da ciò la produzione di moltissime specie minerali della famiglia dei silicati, e ciò che grandemente importa di notare, *cristallizzate a temperature ben inferiori al loro punto di fusione.* È superfluo insistere sulla grandissima importanza di queste belle sperienze e sul loro significato nella chimica generale, nella mineralogia e nello studio geognostico della crosta terrestre.

Anche un altro fatto merita speciale attenzione. Se in un tubo di porcellana parzialmente scaldato introducesi una certa quantità di una sostanza capace di cristallizzare ma amorfa ed in polvere, e vi si fa agire una corrente di un gas, si può raccogliere dopo l'esperienza, presso l'estremità del tubo donde esce la corrente gasosa, la medesima sostanza ma in forma di cristalli.

Per esempio, ponendo nel tubo dell'ossido rosso di ferro (ematite), in polvere tenuissima, riscaldando e facendo passare del gas cloridrico, si ottiene quell'ossido in bei cristalli, eguali a quelli del ferro oligisto.

In questo caso fra il gas cloridrico e l'ossido ferrico si è attivata una doppia decomposizione dalla quale hanno tratto origine cloruro di ferro e vapor acqueo. Questi due composti percorrendo il tubo in forma di vapore hanno di nuovo reagito incontrandovi la più elevata temperatura, hanno ripristinato l'acido cloridrico ed il sesquiossido di ferro, quest'ultimo cristallizzando poi dove il tubo è alquanto più freddo.

Si possono pure aver bei cristalli di varii composti attivando la produzione di questi composti per reazione chimica entro il medesimo tubo riscaldato. Introducendo, per es., degli ossidi metallici e facendo passar poi del semplice vapore di solfo, si ottengono i cristalli dei corrispondenti solfuri. Impiegando ossido di zinco si produssero bellissimi cristalli del solfuro esagonale di questo stesso metallo.

Questi processi, e particolarmente quello della doppia decomposizione fra l'acido cloridrico e l'ossido ferrico, conducono all'altro importantissimo a conoscersi, della *reazione di vapori* impiegata come mezzo per conseguire i più svariati cristalli, e per riprodurre la maggior parte delle specie minerali metallifere.

11° La produzione dei cristalli per reazione di vapori non deve confondersi colla sublimazione propriamente detta, abbenchè quivi pure i cristalli vadan formandosi per opera di sostanze, sotto l'influenza del riscaldamento, e vadano poi ad aggregarsi sulle superficie fredde dello spazio nel quale si compie il fenomeno. Nella sublimazione il corpo cristallizzabile esiste già bello e formato ed il calore non fa che ridurlo in vapore; è perciò necessariamente volatile e non cambia di natura nè di proprietà nel conformarsi in masse cristalline. Nella reazione di vapori il corpo che si costituisce in cristalli è un corpo nuovo, che non esisteva perchè gli elementi ne erano divisi fra i diversi vapori messi in presenza e costretti ad una chimica reazione. Questo nuovo corpo può esser volatile, ma può anche essere perfettamente fisso; può esser solubile od insolubile, sia nell'acqua, sia in ciascuno di quei liquidi i cui vapori concorsero nel produrlo. Sembra che un grandissimo numero di quei minerali, metalliferi o pietrosi, che sogliono rivestire di stupende cristallizzazioni le geodi e le fenditure dei filoni, debbano ad un'attivissima reazione di vapori la lor più frequente produzione.

Per questa reazione de' vapori può funzionare il solito tubo riscaldato in parte in un fornello e percorso dai vapori medesimi; tale lo adoperarono il Daubrée, il Durocher, il Sainte-Claire Deville, il Debray, il Caron. Ma si possono adottare differenti disposizioni: per es., il Deville ed il Caron, sperimentando la reazione di fluoruri metallici volatili con composti ossigenati, fissi o volatili essi pure, adoprarono dei crogiuoli di carbone ben chiusi contenenti il fluoruro, cui sovrastava una coppella con acido borico, con silice pura, ecc. L'Hautefeuille faceva attraversare da due tubi il coperchio di un crogiuolo di porcellana lutato, i quali tubi eran poi percorsi da una corrente gasosa, mentre nel crogiuolo scaldato al calor bianco si volatilizzava un

Digitized by Google

diverso composto. Ovvero disponeva un tubo di platino in comunicazione con un secondo tubo consimile; il primo era percorso da un dato vapore, il secondo vi adduceva un vapore differente: per es., l'acido cloridrico umido passava nel primo tubo, mentre dal secondo vi perveniva del fluoruro di titanio; ottenevansi bei cristallini di anatasio. Sostituendo al gas cloridrico umido dell'aria umida, i medesimi cristalli apparivano di colore violetto; se dell'idrogeno umido, si formavano egualmente ma di colore azzurro.

Giova in tali esperienze mantenere più che si può costante il grado di più elevato calore nella porzione scaldata del tubo; ridurre questa possibilmente ristretta; far passare vapori piuttosto lentamente e nelle proporzioni approssimative per la completa reazione, sulla quale si fonda il risultato da conseguirsi.

12° Alcune sostanze cristalline, riscaldate che siano, possono ridursi in vapore senza decomporsi e talvolta senza che se ne possa avvertire una precedente liquefazione. Lo stato di liquidità vi è accompagnato dalla immediata rarefazione della massa, ed il vapore formatosi sembra ripigliare lo stato solido appena cessi il riscaldamento dal quale veniva prodotto.

Conducendo convenientemente questa operazione tanto per il grado di riscaldamento quanto per la qualità e forma dei recipienti necessarii, in rapporto alle sostanze che vi si sottopongono, è facile ottener queste in forma di cristalli, perchè le particelle vaporose potranno regolarmente aggregarsi secondo le immutabili leggi della meccanica molecolare.

Nelle più semplici sublimazioni si ha un recipiente che può sostenere un forte riscaldamento senza alterarsi pel contatto del corpo che deve sublimarvisi, ed un coperchio o *cappello* che deve ricevere il prodotto della sublimazione. Mentre il primo recipiente va scaldandosi, questo secondo deve mantenersi freddo. Sublimando sostanze molto volatili, che perciò non richiedono elevato calore, una capsula può essere il recipiente ed un cono di carta il cappello. Talora il collo di un matraccio o di una storta funzionano da cappello condensatore rispetto al corpo di questi medesimi apparati, dove la sostanza volatile si riduce in vapore. Nella disposizione proposta da Ure il condensatore è un vaso più largo di quello dove si opera il riscaldamento, e che vi penetra parzialmente colla sua convessità, chiudendovi esattamente gli orli dell'apertura. Ciò permette di separare i due pezzi con tutta facilità, quando voglia raccogliersi il sublimato od arrestare l'operazione; di evitar perdite o guasti nei cristalli formatisi e di mantener freddo il condensatore medesimo, rinnovandovi, per es., acqua fredda, o qualche miscuglio refrigerante.

Per mantenere la temperatura al grado puramente necessario alla volatilizzazione delle sostanze da sublimare e non incorrere nella loro alterazione, si possono scaldare i recipienti a bagno maria, o di olio, o di sabbia, o di lega metallica fusa, secondo che quelle sostanze sono volatili a più o meno elevata temperie.

Si possono aver cristallizzati per sublimazione l'arsenico, l'iodio, il sale ammoniaco ed altri cloruri, l'ioduro ed il solfuro di mercurio, l'acido benzoico, l'a. arsenioso, l'orpimento, la canfora, varii carburi d'idrogeno, ecc., depurando al tempo stesso queste sostanze se inquinate da altre non suscettibili di volatilizzazione.

13°, 14° Finalmente per mezzo di azioni meccaniche, di urti, di attriti, ecc. lungamente continuati sopra una materia cristallizzabile si può trasformarne la struttura da amorfa in cristallina, e si hanno di questo fatto alcune prove sperimentali; così mantenendo a lungo riscaldato un corpo amorfo, suscettibile di cristallizzare. Tuttavia questi mezzi, abbenchè notevolissimi perchè verosimilmente attivati in natura sopra una scala più vasta che a prima giunta non possa avvisarsi, non costituiscono ancora nella via sperimentale metodi propriamente detti per l'artificiale produzione dei cristalli.

Fenomeni di azione chimica sulle faccie dei cristalli.

Non saprebbesi ultimare questi benchè incompleti cenni sui cristalli o sulle loro proprietà senza esporre le conclusioni almeno più notevoli dal lato chimico, cui giunse, pochi anni or sono, il Lavizzari, e da esso pubblicate in una memoria intitolata *Nouveaux phénomènes des corps cristallisés* (Lugano 1865).

Nell'impossibilità di dare l'estratto di tale importante lavoro, e di accennare le ingegnose sperienze che vi sono descritte, riporteremo i principali risultati, quali trovansi riassunti alla fine di ogni capitolo:

1° Le faccie di differente specie in un medesimo cristallo, o in cristalli identici, e nelle stesse condizioni di tempo, di temperatura e di superficie, svolgono, sotto l'azione di acidi che valgano a produrvi una reazione, quantità differenti di gas, ma secondo rapporti costanti.

2° Nei sistemi dimetrico ed esagonale, le faccie basali danno il *minimum* di gas; le faccie prismatiche laterali danno il *maximum*, le altre specie di faccie svolgendo quantità di gas intermedie e *proporzionali al grado d'inclinazione*. Le faccie di un romboedro ottuso danno quantità di gas inferiori a quelle date dalle faccie di un romboedro acuto.

3° Invece nei sistemi prismatici, trimetrici e clinoedrici sono le faccie basali che danno il *maximum* di svolgimento gasoso, producendosi il *minimum* sulle faccie laterali. Le faccie di differente inclina-

zione danno quantità intermedie di gas; quelle di un ottaedro ottuso ne svolgono in maggior copia che quelle di un ottaedro acuto.

4° In generale lo svolgimento gasoso è in rapporto col grado di durezza, fornendo le più dure la maggior copia di gas. Le corrosioni prodotte sopra queste faccie sono più profonde e lucenti.

5° La differenza nelle quantità di gas prodotte dalle differenti faccie è più considerevole se più concentrato è l'acido che agisce, e se più elevata è la temperatura, passati peraltro i primi momenti della reazione.

6° Nei cristalli del sistema monometrico le differenti specie di faccie sembrano sviluppare quantità eguali di gas, per l'azione degli acidi; ciò deve tuttavia venir confermato da nuove sperienze.

7° Risulta dall'esperienza che gli acidi attaccano più rapidamente i carbonati solubili; in appresso il carbonato di calce, l'aragonite, la malachite e la dolomite. Ne risulta che i diversi carbonati, messi nelle identiche condizioni, darebbero in un determinato tempo differenti volumi di gas, dai quali potrebbesi derivare un criterio per distinguere le specie fra di loro, formando come una scala graduata.

8° Le temperature prodotte dalla reazione dell'acido sulle faccie di diversa specie di un medesimo cristallo o di cristalli identici sono in rapporto colle differenti quantità di gas che vanno svolgendosi. Sopra le faccie della medesima specie, stabilendosi eguale azione chimica, si producono eguali gradi di temperatura.

9° Il potere emissivo dei gas per mezzo degli acidi, la temperatura che gli acidi acquistano e il grado di durezza delle faccie sono fra loro in rapporto costante.

10° Le sostanze cristallizzate nel sistema regolare, ridotte artificialmente in forma di sfere ed immerse in un acido che le corroda, diminuiscono di volume e si sciolgono totalmente a poco a poco, pur mantenendo la loro forma sferica. Le sostanze romboedriche, nelle medesime condizioni, diminuiscono pur di volume, ma divengono poliedriche, dapprima con faccie molto curve, successivamente con faccie pianeggianti, dando luogo per ultimo ad un cristallo *finale* perfettamente conformato. Questo è il dodecaedro esagonale a triangoli isosceli per una sfera di spato calcare; è un romboedro per una sfera di dolomite; sarebbe un ottaedro a base quadrata per una sfera formata con un cristallo dimetrico. Le sostanze, infine, che spettano ai sistemi prismatici, ridotte in sfere e corrose dagli acidi, dopo i poliedri curvilinei generano forme ottaedriche a faccie piane.

Tutte le esperienze condotte in questo senso non hanno mai prodotto cristalli con faccie prismatiche, ma in ogni caso sono risultate forme con faccie inclinate sull'asse principale.

L'acido nitrico puro si è trovato preferibile agli altri in queste ricerche prevalentemente praticate sopra i minerali della famiglia dei carbonati.

Forza cristallogenica.

Sotto la denominazione di *forza cristallogenica* è stata designata dal Kuhlmann la tendenza delle molecole della stessa natura a costituire dei cristalli.

A questa forza si riferiscono non solamente le regolari aggregazioni delle particelle fisiche cristalline, ma ben anco quelle, pur regolari, di cristalli già formati, e di volume più o meno considerevole. Ne danno quindi istruttivo esempio il formarsi di enormi aggruppamenti di cristalli di gesso, di solfo, di salgemma, nei terreni argillosi e marnosi, particolarmente dell'epoca terziaria, e le grandi concentrazioni cristalline, ivi pure frequenti, di marcasita, di baritina, di aragonite; in generale, tutti i più considerevoli ammassi di composti minerali cristallizzati che possono incontrarsi nella solida crosta del globo.

Le leggi che presiedono all'aumento di volume dei singoli cristalli nelle soluzioni sature della loro stessa sostanza, astrazion fatta dalle modificazioni geometriche e dai decrescimenti, non potrebbero certamente trascurarsi in questo proposito. Si hanno diffatti, circa quest'importante punto di vista della storia dei cristalli, alcune conclusioni stabilite dal Sainte-Claire Deville dietro proprie esperienze.

Suppone l'illustre scienziato due cristalli di pesi P, P', differenti solo per la dimensione e suscettibili di essere considerati come poliedri simili; collocati poi in una soluzione satura della loro propria sostanza, indefinita di massa e di temperatura gradatamente crescente.

Egli trova che se la solubilità della materia aumenta colla temperatura, questi due cristalli perdono in breve tempo dei pesi p e p', i quali non saranno più gli stessi quando i cristalli si accresceranno pel ritornare della soluzione alla temperatura primitiva; potendosi ammettere per legge che le quantità di materia dei due cristalli disciolte in un tempo brevissimo *sono inversamente proporzionali alle dimensioni lineari dei cristalli*, vale a dire che nell'atto del loro disciogliersi *il più piccolo dei due cristalli perderà una frazione tanto maggiore della sua sostanza quanto più piccoli diverranno i proprii suoi spigoli.*

Allorquando, invece, avrà luogo il raffreddarsi della soluzione, la legge d'accrescimento sarà, per la ragione istessa, precisamente inversa; *il cristallo aumenterà tanto più rapidamente quanto più sarà voluminoso.*

La conseguenza interessantissima che si trae da questi fatti si è che, ogniqualvolta verranno assoggettati dei cristalli, immersi in un liquido saturo che

Digitized by Google

li bagna, ad alternative di temperatura, essi tenderanno a riunirsi in un solo cristallo; a condizione peraltro che il continuo movimento del liquido vi mantenga ovunque una composizione costante.

Come applicazione utile di questo principio, l'autore, ricordate le sperienze di Leblanc sull'incremento dei cristalli, indica la trasformazione possibile di sostanze quasi insolubili ed amorfe, in masse cristalline ed in grossi cristalli sotto la prolungata influenza del tempo e dei cambiamenti di temperatura. Egli stesso, il St-C. Deville, poteva ottenere la perfetta cristallizzazione del cloruro d'argento; chiudeva ermeticamente questo composto amorfo in un tubo di vetro con acido cloridrico, liberato per mezzo dell'ebollizione da tutto il gas che potevasene svolgere col calore. Dopo il riscaldamento a 100° ed il successivo raffreddamento, il tubo fu abbandonato per oltre due anni in una posizione esposta a frequenti variazioni di temperatura. Si vide il cloruro divenire cristallino, poi diminuire il numero dei cristalli ed accrescersi al tempo stesso le dimensioni di quelli che restavano in evidenza.

Ritornando all'esame dei fatti più istruttivi sulla forza cristallogenica, quale viene considerata dal Kuhlmann e da altri, è necessario prima di tutto ravvisarla dotata di una enorme potenza, resa viemaggiormente palese allorquando essa nelle sue svariatissime manifestazioni incontra e supera una data resistenza. Sono ben note le sperienze del maggiore William sulla dilatazione dell'acqua nell'atto della congelazione in recipienti chiusi. Calcolando quella potenza si giunge a trovar possibile che alla forza cristallogenica debbansi moltissimi dei rilievi della superficie terrestre.

Si riconoscono poi dipendenti da essa quelle lente azioni che valgono a riunire in cristalli completi, regolari e voluminosi le tenuissime particelle di certi composti minerali, già diffuse in un sedimento che va metamorfosandosi. La mobilità, incoerenza, umidità, ecc. dei materiali che compongono un tal sedimento permettono il movimento delle particelle, eccitato dalle variazioni di temperatura. Così negli strati di certe argille si trovano diffusi copiosissimi cristalli, isolati o in gruppi, di gesso, di pirite, di baritina, di glauberite, di quarzo, di zigueline, ecc.; in certi schisti si rinvengono abbondanti cristalli, o gruppi di cristalli, di magnetite, di pirite, di macle, di granato, di sfeno, di apatite, di smeraldo, di tormalina, e via dicendo. I banchi di criolite della Groenlandia includono cristalli di galena, di blenda, di pirite, di columbite, di cassiterite, di siderose, di fluorina, di ferro arsenicale, ecc. Nè può esservi dubbio che da essa forza cristallogenica derivino altresì le svariatissime forme di amigdale, arnioni, noduli, concrezioni, incrostazioni, ecc., che al pari dei cristalli s'incontrano, più o meno copiosamente, nelle formazioni di origine sedimentaria.

Utilizzata la forza cristallogenica ad un determinato scopo industriale od artistico, dà luogo alle applicazioni della cristallizzazione, intorno alle quali giova dare alcune nozioni ed alcuni dettagli.

Le applicazioni tecniche della cristallizzazione.

La struttura cristallina induce nei corpi che la possiedono, oltre ai caratteri fisici dipendenti dall'azione della luce, del calore, dell'elettricità e del magnetismo, varie notevolissime proprietà che possono talvolta interessare grandemente le arti e le industrie.

La pratica delle cristallizzazioni artificiali, coordinata al solo scopo di produrre forme geometriche regolari, variate per grandezza e per disposizione, non costituisce da sè sola un'industria.

L'artificiale riproduzione delle gemme cristallizzate sappiamo rimanersi tuttora allo stato di semplice tentativo, di cui solo la scienza può in qualche modo ricavare profitto. Invece, impiegata la cristallizzazione per depurare mediante opportuni processi certi prodotti, o diretta allo scopo di modificare le proprietà fisiche e tecniche di certe sostanze per renderle viemaggiormente idonee a certe speciali applicazioni, incontrasi molto di frequente nei laboratorii, nelle officine, nelle fabbriche di svariatissimi prodotti, anche di carattere artistico o di fantasia.

Così nei laboratorii di chimica e nelle fabbriche di prodotti chimici si ricorre alla cristallizzazione, talvolta ripetuta, di una data sostanza per depurarla dalle materie inquinanti, eterogenee, e per separare gli uni dagli altri quei corpi che trovandosi uniti in miscuglio sono dotati di differente energia cristallogenica o di differente grado di solubilità. Vi si ricorre altresì per aggregare in masse compatte certi altri prodotti, o per dar loro una migliore apparenza, un ben determinato carattere, come accade per la maggior parte dei sali, dei reattivi cristallizzabili, delle qualità più scelte di zucchero, e via dicendo.

Si attende pure nelle officine metallurgiche ad indurre la struttura cristallina, od a modificarla, in certi metalli, in certe leghe, nell'acciaio soprattutto, per ottenere quelle condizioni di durezza, di elasticità, di tenacità, ecc. necessarie allo scopo che si vuole raggiungere. Da ciò le tante e variate maniere di tempera dei metalli, altrove dettagliatamente descritte.

La così detta *devetrificazione del vetro*, donde la *porcellana di Réaumur*, può, sotto un certo aspetto, entrare nel quadro delle speciali modalità della tempra, colla quale si connettono pure le singolari proprietà delle *lagrime bataviche* e delle *fiale di Bologna*.

Digitized by Google

Inoltre vediamo talvolta servire la cristallizzazione a produrre eleganti sperienze e curiosi oggetti di ornamento. Le belle e delicatissime ramificazioni denominate *albero di Saturno* ed *albero di Diana* consistono, come è noto, nell'aggregato di tenui particelle o pagliuole cristalline di piombo o di argento, disposte a guisa di fronde sopra fili metallici previamente immersi in una soluzione metallifera che essi stessi decompongono precipitandone il metallo allo stato di libertà. Così l'albero detto di Marte è formato da minuti cristalli di silicato di protossido di ferro, generatisi lentamente e fra loro adunatisi in una particolare soluzione salina (*vedi* ALBERI METALLICI, vol. 1°, pag. 423).

Ebbero per l'addietro un qualche momento di voga i graziosi rivestimenti di cristalli sopra oggetti di fantasia, come piccole canestre, cestelli, gabbiuzze e simili, eseguite in filo metallico. Tali oggetti tenevansi immersi, colle dovute precauzioni, nelle soluzioni saturate a caldo di composti suscettibili di bella cristallizzazione, e permanente, come allume di rocca, solfato di rame, zucchero, cromati di potassa, ecc.; e dopo un certo tempo ne venivano estratti riccamente e vagamente ingemmati di nitidi poliedri.

In altri casi si adoperò e si adopera tuttora il fenomeno della cristallizzazione per impartire alla superficie di certe lastre metalliche e di certe carte, variate disposizioni e strutture fibroso-raggiate, stellate, palmate, brillantate, ecc.; talora con gradevolissimi effetti di luce, sempre di meravigliosa ed inimitabile delicatezza.

Si è chiamato *marezzato metallico* una certa varietà di latta che offre l'aspetto di vaste lamelle cristalline con riflessi rosati, allorchè se ne attacca la superficie con acido cloridrico. Fece osservare il Proust che per rendere questa cristallizzazione più appariscente e più variata basta di scaldare la latta fino al rammollimento dello stagno e poscia bruscamente raffreddarla, immergendola, per es., nell'acqua fredda, o versando sulla superficie di quella delle goccie di acqua prima di sottoporla all'azione dell'acido.

Osserva il Kuhlmann che la disposizione cristallina che lo stagno assume in queste circostanze differisce affatto da quella propria dello stagno in pani; ed inclina a riferire la differenza al semplice fatto del trovarsi lo stagno medesimo in tenui veli sulla superficie del ferro, quindi contrariato nella mobilità cristallogenica delle sue particelle più assai di quello che nol sia quando trovasi in massa.

Raffreddando il velo di stagno della latta scaldata, col versarvi goccie fredde di acqua, si trova che ogni spazio toccato dal liquido diviene un centro d'azione donde divergono in tutte le direzioni dei raggi cristallini. I raggi di uno di tali centri si arrestano laddove s'incontrano con quelli derivati da altri centri consimili. Quindi si producono dei disegni stellati con bizzarri irraggiamenti sericei, separati da limiti generalmente rettilinei.

Ancora col ferro zincato e colla latta preparata con una lega di stagno ed antimonio si può ottenere analogo effetto.

Oltre a ciò, belle disposizioni stellate di cristallizzazione si possono ottenere con altri processi; ed è utile notare che generalmente la mobilità delle particelle è contrariata quando esse si trovino immerse in qualche liquido gommoso, od in presenza d'ostacoli materiali.

Il Kuhlmann adduce le sperienze seguenti:

A. « Sopra lamine orizzontali di metallo o di vetro, ben ripulite e lavate colla potassa, si applica col pennello un tenue strato di dissoluzione di mannite. Se questa non è molto concentrata si forma a poco a poco un velo cristallino, composto di stelle separate fra loro da limiti rettilinei, equidistanti dai centri di irraggiamento.

B. « Impiegando sul vetro uno strato di sciroppo di zucchero, se ne ottiene una vernice amorfa, persistente; ma esponendo la lamina così preparata all'aria umida, per esempio abbandonandola per un giorno in una cantina, lo strato continuo e trasparente dà luogo a dei fascetti di cristalli di zucchero assai regolarmente distribuiti e rimane a nudo il vetro delle aree interposte.

C. Le soluzioni dei solfati di ferro, di rame, di zinco, di magnesio ed altri sali, adoprate nelle stesse condizioni sopra lastre di metallo o di vetro, pulite od orizzontali, produssero pure dei gruppi di cristalli, lasciando libera affatto grande porzione della superficie già coperta dalla soluzione salina.

D. Diminuendo la libera mobilità delle particelle cristalline coll'interporre nelle loro dissoluzioni degli ostacoli materiali (ossidi metallici, idrati, allumina, magnesia, ecc.), o mescolandovi delle materie gommose (gomma, destrina, albumina, gelatina, ecc., tranne la glicerina e lo zucchero), la cristallizzazione si estende per tutta la superficie della lamina sulla quale si sperimenta, e si producono al tempo stesso gli effetti più singolari e sorprendenti.

Sono veri *quadri cristallizzati*, secondo l'espressione del Kuhlmann; sono talora stelle analoghe a quelle date dal marezzato metallico e dalla mannite; talora invece sono arborizzazioni pur disseminate di stelle, ghirlande mirabilmente corrette nel loro disegno, le quali graziosamente si stendono sopra un fondo sparso di mazzetti di fiori. Si vede questa curiosa vegetazione minerale produrre dei ramoscelli per tutta l'estensione della superficie; e quando, nel caso dei disegni stellati, i raggi di un centro si svolgono più rapidamente di quelli di un altro vicino e tendono ad invaderne l'area, giunti in presenza, le particelle dei raggi pri-

Digitized by Google

mamente formati si adattano e si coordinano a quelli generatisi posteriormente.

Si possono, secondo lo stesso autore, ottenere effetti intieramente distinti modificando la concentrazione più o meno grande delle dissoluzioni, ovvero mescolando queste fra loro in varia proporzione, ovvero cambiando i corpi messi in sospensione nel liquido cristallizzabile; come pure, graduandone la dose, variando la natura e la quantità della materia gommosa o gelatinosa.

Importa di tener conto della possibilità di trasformare queste sostanze cristallizzate con siffatti processi in composti differenti, mercè opportune reazioni chimiche, senza alterare sensibilmente le ottenute apparenze. Lo stesso Kuhlmann trasformò in solfuro di rame il solfato dello stesso radicale già fatto cristallizzare, e trasformò altri sali solubili in ioduri e clorori insolubili, senza guastare i già conseguiti disegni. Una semplice ma accurata lavatura toglie, dopo la reazione, quei composti solubili che possono rimanere sul quadro e fissa i risultati.

Era da prevedersi che la delicatissima costituzione cristallina dei quadri del Kuhlmann non potesse riescire molto durevole, che dovesse piuttosto esserne quasi precaria l'esistenza. Ed invero è così. Il Kuhlmann istesso segnala nei suoi quadri il carattere di una considerevole instabilità. Basta un lieve mutamento di temperatura o di stato igrometrico dell'aria, o di altre circostanze più o meno sfuggevoli all'osservazione, per far nascere da un giorno all'altro grandi modificazioni nei quadri cristallini, sostituendosi alle prime figure altre non meno eleganti e bizzarre, in generale, ma sempre differentissime.

Non bastano le vernici date sopra gli strati di cristallizzazione per arrestare il movimento e l'attività delle particelle che vi si aggregarono. Il collodione non è più efficace delle vernici; talmentechè il desiderio di conservare dei prodotti così degni di studio, e così variati ed eleganti da sperarne belle applicazioni di carattere artistico, fece pensare a qualche ripiego per assicurare loro una indefinita durevolezza.

Il Kuhlmann si rivolse alla fotografia ed alla galvanoplastica, dopo esser riuscito a colorare in varia guisa le sue cristallizzazioni, adoprando particolarmente la dissoluzione alcolica di fucsina.

Mercè la fotografia ottenne, tanto per trasparenza quanto per riflessione, la fedele riproduzione dei disegni di cristallizzazione. Le prove fotografiche, in carta o sul vetro, esaminate collo stereoscopio, apparivano dotate di quella lucentezza rasata e di quel rilievo che già appartenevano agli originali. Sovrapponendo direttamente ad una carta fotograficamente sensibilizzata i quadri ottenuti sul vetro, si avevano le riproduzioni della grandezza naturale; come pure si potevano in certa guisa stampare i disegni di quei quadri bagnando i cristalli con una soluzione capace di dare una reazione colorata con altra soluzione di cui s'imbeveva già la carta destinata a tal uopo. Ma la galvanoplastica diede, senza dubbio, i più bei risultati in fatto di tali sperimenti.

Nella memoria del Kuhlmann è descritto il processo adottato dal direttore della Stamperia imperiale di Vienna, M. Auer, per avere gli stampi metallici dei quadri cristallizzati. Consiste quel processo nel far passare fra i cilindri di un torchio da incisioni le lastre colle figure di cristallizzazione, coperte da una lamina di piombo e addossate ad una lastra di ferro pulito. La pressione sostenuta dalle lastre in tale operazione obbliga la lamina di piombo a ricevere le impronte dei disegni in rilievo da riprodursi. Posta la lamina istessa, così improntata, nel bagno della galvanoplastica, si rivestì di uno strato di rame metallico, il quale, staccatone, offrì i disegni in rilievo, e servì poi nuovamente come stampo per ottenere una nuova lastra di rame con i disegni in incisione, la quale servì definitivamente per la tiratura tipografica delle prove. La nitidezza delle immagini accrescevasi notevolmente adoprando quadri direttamente ottenuti sopra lastre di ferro o di acciaio ben levigate.

In questo complicato processo avvi l'inconveniente del distendersi che fanno le lastre di piombo nel traversare i cilindri di pressione, e quindi del deformarsi i disegni che si vogliono riprodurre.

Sarebbe perciò vantaggioso di poter sottoporre le lastre ad una forte pressione verticale, egualmente ripartita per tutta la loro superficie. Il Kuhlmann sostituì alle lamine di piombo delle sottili foglie di rame ricotto, le quali, immediatamente compresse con un laminatoio contro la cristallizzazione operatasi sopra piani di ferro o di acciaio, o di leghe tenaci e resistenti, ricevevano le impronte e potevano servir subito alla stampa sulla carta o sulla stoffa. Quello che vi ha di rimarchevole in consimili pratiche si è la grande resistenza dimostrata dalle delicate cristallizzazioni, che senza schiacciarsi o scomporsi sostengono così alte pressioni.

In altri casi si possono ottenere stampi dai quadri cristallizzati con lamine di guttaperca rammollita col calore.

Diverse applicazioni artistiche di tali prodotti cristallini furono ideate e sperimentate dal loro autore. Se i disegni possiedono bastante rilievo, le loro riproduzioni colla galvanoplastica possono servire a decorare lavori di oreficeria, come venne già eseguito in via di prova nello stabilimento Christofle a Parigi.

Rendendo continui i disegni medesimi, producendoli sopra un cilindro anzichè sopra una lastra piana, possono applicarsi alla stampa delle carte e delle stoffe. Ma l'applicazione che veramente appare vantaggiosa ed originale sarebbe quella di riprodurre le

Digitized by Google

finissime ed *inimitabili* figure cristalline di quei quadri sulla carta dei biglietti di banca o di altri valori consimili. È fuor di dubbio che ciascun quadro di tal genere è unico, nè potranno prodursene due eguali fra loro. È pure certissimo che la mano dell'artista mai potrà riprodurre le minutissime e speciali strutture di quelle cristallizzazioni. Solo la fotografia potrebbe imitare fedelmente le immagini; ma basta adoprare nella stampa un colore non riproducibile fotograficamente, stampando, per esempio, i disegni con inchiostro di colore azzurro chiaro sopra carta gialliccia, per rendere impossibile ogni qualsiasi modo di contraffazione.

Finalmente, si possono direttamente incidere i disegni di cristallizzazione sulle lastre di vetro che gli contengono, e si possono stabilire con un processo di vetrificazione sulle superficie dei lavori di porcellana.

Per il primo intento si ha cura di verniciare un quadro cristallizzato sul vetro con una dissoluzione resinosa, inattaccabile dall'acido fluoridrico, per es. una dissoluzione alcolica di gomma lacca. Allorquando la vernice è asciugata s'immerge la lastra del quadro nell'acqua; questa discioglie le ramificazioni cristalline penetrandovi a poco a poco, malgrado la vernice, e distacca questa da tutti quei punti già occupati dai cristalli; la vernice resta invece aderentissima laddove il vetro era rimasto esente dalle cristallizzazioni. Ne risulta che il disegno del quadro adoprato trovasi riprodotto dalle porzioni del vetro messe allo scoperto; quindi facendovi agire il gas fluoridrico il disegno stesso resta pienamente fissato per incisione. Applicando un tal metodo ai quadri ottenuti sulle lastre di ferro, di rame, di lega metallica, ecc., e sostituendo l'acido nitrico al fluoridrico, si ottengono consimili risultati.

L'attacco del vetro può farsi ancora mescolando intimamente un fluoruro metallico al sale che si fa cristallizzare, e decomponendo poi questo fluoruro con acido solfidrico gasoso e con acido solforico in soluzione concentrata ed a freddo. L'acido fluoridrico posto in libertà attacca ed incide il vetro nelle stesse situazioni dalle quali si svolge.

Sottoposti i quadri cristallizzati alla diretta azione del gas fluoridrico senz'altra preparazione preventiva, si trovano pure riprodotti stabilmente e colla maggiore desiderabile precisione.

Per ultimo, aggiungendo alle dissoluzioni saline, addensate alquanto colla gomma, la polvere finissima di qualche ossido metallico colorante e vetrificabile, di qualche smalto, ecc., e sviluppando le cristallizzazioni sopra le superficie dei lavori di vetro o di porcellana, se ne possono ottenere le immagini vetrificate, colorate ed in rilievo esponendo quelli oggetti al fuoco delle muffole per la pittura sul vetro. Il Kuhlmann conseguì in tal modo effetti veramente notevoli. Facendo intervenire la gomma, avverte esser cosa utile, per distruggere i residui carbonosi, di aggiungere un poco di nitro o di nitrato di piombo.

Recentemente si applicò un processo di cristallizzazione superficiale, del medesimo genere di quelli di Kuhlmann, alla preparazione di certe carte per lavori di eleganza. Sono generalmente conosciute le carte rivestite da una stupenda cristallizzazione raggiata, con splendore setoso o madreperlaceo, recentemente inventate dal Richter di Parigi. Si usarono soprattutto per biglietti di visita, venendone aumentata la naturale leggiadria con delicate tinte indottevi da traccie di qualche colore di anilina.

L'uso di queste carte ed il favore con cui da principio si accolsero rapidamente decrebbero, quando venne segnalato dai chimici il danno che poteva derivarne alla salute di chi le adoprava; e diffatti debbono la loro apparenza all'acetato di piombo, che alle sue proprietà venefiche unisce molta solubilità ed un sapore dolciastro.

Successivamente si prepararono carte consimili, ma innocue, dal Puscher, che sostituì al pernicioso sale di piombo il solfato di magnesia.

Il processo adottato per ottenere queste cristallizzazioni superficiali non è molto complicato. Il Puscher adoprava una soluzione composta di pesi eguali di acqua, di solfato di magnesia e di mucilagine di destrina con una piccola dose di glicerina. Si scalda gradatamente, si lascia depurare il liquido, e si adopra prima che siasi completamente raffreddato. Distendesi questa soluzione col mezzo di un pennello sopra la carta previamente imbevuta di gelatina e bene disseccata. Si trasporta la carta sopra una tavola, in un ambiente riscaldato perchè rapidamente si asciughi; in meno di un quarto d'ora la cristallizzazione si è già completamente costituita, con areole raggiate più o meno estese e distinte, a seconda del tempo e della temperatura che ne influenzarono lo sviluppo e della maggiore o minore quantità di soluzione che si distese da principio sopra la carta.

Si fecero rimarcare molti titoli di superiorità di queste carte col solfato di magnesia rispetto a quelle all'acetato di piombo, abbenchè realmente cedano loro per la vivacità dei riflessi di luce; esse diffatti sono assai meno alterabili; la glicerina le mantiene abbastanza molli e plastiche, a tale da poter servire per la stampa e per la litografia.

CRISTALLI ORGANIZZATI E VIVENTI (*chim. gen.*). — La farina dello *sparganium ramosum*, vista col microscopio, mostra di constare di due sorta diverse di granuli: parte cioè del diametro di 0,0075 di millimetro all'incirca, regolari, globosi, ovoidi, attenuati spesse volte da un lato, colorabili in azzurro dall'iodio, e che per le loro proprietà fanno manifesto

Digitized by Google

essere d'amido; altri sono assai più grossi, più disuguali nelle dimensioni, di forma più variata, talora semplici e talora composti, i semplici colle apparenze di cellule a contorno esaedro e cogli spigoli e gli angoli tondeggianti, e spesso con una cavità centrale, onde assomigliano a cellule di grosse pareti. I granuli composti paiono aggregati di più cellule ed hanno l'aspetto mammellonare. Nulla avrebbero di notevole, se non che, osservati nello *sparganium natans*, si veggono regolarmente investiti di granulini di fecola, i quali vi stanno intorno così costipati da loro trasfondere l'apparenza di poliedri. Trattati tali granuli coll'iodio, ingialliscono, e meglio se facciansi dilatare coll'acido solforico, ed in allora sembrano risultare di una membrana sottile, piena di un liquido colorabile in giallo dall'iodio coll'acido solforico; il qual acido, quando sia più concentrato, li decompone come fa colle membrane vegetali iniettate di sostanze azotate. Li converte insomma in un liquido oleoso, di un giallo bruno, suddiviso in piccolissime goccioline.

Trécul, a cui si debbono tali osservazioni, si avvide inoltre che, risalendo all'origine de' granuli più grossi, si riscontrano in loro cambio de' magnifici cristalli, che sono o romboedri con angoli acuti e spigoli taglienti, o belle lamine esagonali, regolarissime, talvolta alquanto allungate, ma pertanto con perfetto parallelismo delle loro faccie a due a due. Gli uni e le altre talvolta rendevano palese una cavità centrale, e stavano spesso uniti insieme conforme alle leggi della cristallografia. Esaminando attentamente le lamine esagonali, vide che le loro faccie non erano omologhe, ma inclinate alternamente verso una faccia o l'altra della lamina, e per tale inclinazione formavano angoli eguali a quelli dei romboedri, di modo che avrebbero per forma primitiva il romboedro. Ciò è verificato dall'osservare che talvolta alcuni romboedri nascono da lamine esaedriche.

Una cosa poi vi è che pare più degna di considerazione, cioè che quei cristalli perdono le loro forme regolari nel progredire della vegetazione; onde non è raro che si riscontrino lamine esagonali divenute mammellonari sulle loro faccie, od anche su due o tre lati, restando geometrici gli altri. Trécul scorse di tali mammelloni, ch'erano voluminosi assai, con un'ampia cavità nell'interno. Altre volte gli si offrì l'unione mostruosa di una cellula e di una lamina esagonale; ed in altre, nelle eminenze celluloidi si rendeva anche palese la forma esaedrica, derivante da lamine di detta forma.

Nei frutti più giovani, i cristalli organici, non ancora ben determinati, erano rinchiusi in una membrana o vescicola, ellittica pe' romboedri, circolare per le lamine esaedriche; si scorgeva la loro genesi manifestamente, che, irregolare primitivamente, pigliava poi la regolarità, tanto che gli spigoli e gli angoli da tondeggianti si mutavano in acuti. Qualche cellula tondeggiante era frammista con altre cristallizzate, o con quelle che già dimostravano la trasformazione a mezzo. Nei frutti più giovani ancora non si videro che vescicole globose od ellittiche, pareti grosse, e cavità interna discretamente grande; in altre, meno progredite, la cavità non risultava apparente, ed erano globicini bianchi o splendenti come nucleoli.

Dall'esposto il Trécul conchiuse, che alcuni corpiccioli organizzati e viventi, in uno de' periodi del loro sviluppo possano assumere forme geometriche regolari, a somiglianza dei corpi inorganici, e degli organici non organizzati.

CRISTALLINA (*chim. gen.*). — Sostanza albuminoide, avente alcuni caratteri speciali, e che si riscontra, in istato di soluzione concentrata, nel cristallino dell'occhio. Stando a parecchi autori, non parrebbe diversa dalla globulina.

Essa non si coagula spontaneamente, come fa la fibrina, ma per rappigliarsi ha d'uopo del calore, a somiglianza dell'albumina, tranne che le occorre un grado di temperatura alquanto maggiore, e si depone talvolta coll'aspetto di una massa globosa, ed altra volta come un coagulo latteo. Mescolandone la soluzione coll'acido acetico, poi neutralizzando compiutamente coll'ammoniaca, la cristallina precipita: rendendone ammoniacale la soluzione, non precipita se non le si aggiunge dell'acido acetico fino a rendere neutro il liquido. L'acido carbonico la precipita.

CRISTALLINO, TESSUTO CRISTALLINO (*chim. gen.*). — Si dà il nome di cristallino a quel corpo di forma lenticolare che sta dietro la pupilla. È circondato da una membrana le cui cellule racchiudono un liquido incoloro e diafano, in cui è contenuta una materia albuminosa, non peranco bene studiata, la *cristallina* (*vedi*). Quando si sperimenta coll'acido nitrico bollente, si fa bianco al di fuori e giallo nell'interno; in allora può essere separato in filamenti delicati, che hanno le apparenze della seta cruda. La membrana che lo circonda, o *cassula del cristallino*, è perfettamente limpida e priva di struttura, e il tessuto ch'essa involge consta di tenuissimi tubicini di consistenza vitrea: l'organo intero possiede carattere essenzialmente epiteliale.

Non è peranco ben nota la composizione chimica della cassula. Immersa nell'acido acetico vi si gonfia, e così nelle soluzioni alcaline, ma non si discioglie nè rende torbido il solvente. Non si converte in gelatina, neppure continuando a farla bollire nell'acqua per due giorni. Resiste lungamente agli alcali, ma si discioglie con lentezza negli acidi minerali. Da ciò parrebbe che fornisse quelle reazioni che si hanno dalla maggior parte delle membrane trasparenti ed elastiche. Strahl osservò, per lo contrario,

che si può sciogliere nell'acqua, protraendone la bollitura più ore, sebbene la materia disciolta si non abbia le reazioni caratteristiche della gelatina.

Il cristallino, od umore dell'organo, oltre alla cristallina, contiene molte sostanze grasse e materie estrattive. Husson trovò nel cristallino dell'uomo 2,06 per 100 di materie grasse, tra le quali Lokmeyer riscontrò la colesterina. Scarseggia di sostanze minerali, il cui quantitativo è di 0,35 per 100.

Il peso specifico o densità del cristallino appartenente all'occhio umano, stando al Chevenix, è di 1,076 per gli strati periferici; per gl'interni o nocciolo, ove è più denso, il peso specifico sale fino a 1,194. Ha un indice di rifrazione, il quale è per gli strati esterni di 1,4071; di 1,4319 per i medii; di 1,4564 pei centrali (Krauss).

Berzelius fece l'analisi del cristallino umano, e vi trovò per 100 parti:

Acqua	58,0
Sostanza proteica	35,9
Pareti delle fibre ed altre sostanze rimaste sul feltro	2,4
Sostanze estrattive	3,7
	100,0

In certi casi il cristallino perde la trasparenza, perchè la sua materia albuminosa si coagula, donde la cataratta. Lassaigne analizzò il cristallino opaco di un occhio di cavallo e vi trovò:

Materia albuminosa coagulabile	29,3
Fosfato di calce	51,4
Carbonato di calce	1,6
Sostanza solubile nell'acqua e materie saline	17,7
	100,0

CRISTALLIZZAZIONE (APPLICAZ. TECNICHE DELLA) (*chim. tecn.*). Vedi pag. 244 e seg.

CRISTALLOGENICA FORZA (*chim. min.*). *Vedi* CRISTALLI, § *Forza cristallogenica* (pag. 243 e seg.).

CRISTIANITE (sin. *Phillipsite*, *Armotoma di calce*, *Armotoma di Marburg*) (*chim. min.*). — Appartiene al gruppo delle zeoliti; peraltro questo nome di cristianite venne ancora impropriamente attribuito al feldispato anortite. La vera specie zeolitica forma dei piccoli cristallini perfettamente definiti, trimetrici, abitualmente geminati, e finora esclusivi delle cavità geodiche nelle roccie amigdaloidi, nei basalti e nelle antiche lave. È incolora o bluastra o gialliccia; è fragile, con frattura ineguale o concoide; presenta vario grado di trasparenza, fino ad essere opaca. Durezza = 4,5; peso specifico = 2,17. Le varie analisi finora conosciute non forniscono numeri perfettamente concordanti; sembra che la composizione del minerale possa interpretarsi siccome l'associazione poligenica di due molecole di laumonite con due molecole di acqua d'idratazione; esiste fra la laumonite e la cristianite un vero omeomorfismo. La varietà di Aci Castello in Sicilia ebbe il nome di Phillipsite.

I. *Varietà d'Islanda*, analisi di Damour. II. *Varietà di Marburg*, analisi di Gmelin. III. *Varietà di Capo di Bove*, analisi di Marignac. IV. *Varietà del Somma*, analisi dello stesso.

	I.	II.	III.	IV.
SiO^2	48,18	48,26	43,25	43,95
Al^2O^3	22,20	22,18	24,69	24,34
Fe^2O^3	—	0,18	—	—
CaO	7,82	6,41	7,45	5,31
K^2O	6,19	6,91	9,78	11,09
H^2O	15,64	16,99	15,25	15,31
	100,03	100,93	100,42	100,00

Le località donde si traggono i migliori esemplari della cristianite sono, oltre le adesso citate, Kamnitz, Leipa, Schima, Aussig, ecc. in Boemia, Saspach nel Kaiserstuhl, e Petersberg ed Oberwinter nel Siebengebirge. Il Daubrée osservò dei minuti cristallini sopra l'intonaco di antiche costruzioni romane ai bagni di Plombières, i quali si riconobbero dal Des Cloiseaux riferibili a questa medesima specie.

CROCINA (*chim. gen.*). — Uno dei prodotti dello sdoppiamento della policroite, o materia colorante dello zafferano (*vedi* POLICROITE), e che si riscontra formato nelle bacche della *gardenia grandiflora*, le quali ne sono tinte di giallo. Fu scoperta da Mayer, studiata da Rochleder e poscia da Weiss.

Per ottenerla dalle bacche suddette, si acciaccano e si fanno bollire con alcole; si feltra il liquido, si spreme il residuo, si distilla il liquido per ricuperare l'alcole; si feltra il residuo acquoso a separarne le materie grasse ed un corpo cristallizzato, si diluisce il feltrato con acqua, vi si stempra dell'idrato di allumina in eccedenza, e si lascia in quiete per alcuni giorni. Si torna a feltrare e si precipita coll'acetato basico di piombo. Se ne raccoglie un precipitato di un giallo rossigno, che si getta su feltro, si lava rapidamente, si stempera nell'acqua entro cui s'indirizza una corrente di gas acido solfidrico. Si raccoglie su feltro il precipitato nero, si lava, si fa bollire con alcole, si feltra ancora, e si pone a svaporare la soluzione nel vuoto. Si ripiglia il residuo con un poco di acqua, si feltra per togliere un poco di solfo che vi si trova, e si svapora di nuovo. Macinando il prodotto secco prende l'aspetto di una polvere di bel colore rosso, solubile nell'acqua e nell'alcole con ricca colorazione, come quella che è fornita dall'acido cromico, e che forma un precipitato arancione coi sali di piombo.

Digitized by Google

Weiss la ottenne dallo sdoppiamento della materia colorante dello zafferano, ridotta a consistenza di miele, e che fece sdoppiare coll'acido solforico in atmosfera d'idrogeno. Lo sdoppiamento si compie in breve tempo, e la crocina si depone sollecitamente coll'aspetto di una polvere rossa, poco solubile nell'acqua, meglio solubile nell'alcole, d'onde è poi precipitata dall'etere. Si scioglie negli acidi diluiti, da cui si depone quando siano saturati con un acido. Trattata coll'acido solforico concentrato, si tinge di azzurro, di viola e poi di bruno; coll'acido nitrico dà coloramento prima in verde, poscia in giallo ed in bruno.

Quadrat le attribuì la formola $C^{30}H^{26}O^{14}$; stando a Rochleder, sarebbe $C^{29}H^{42}O^{15}$; Weiss dalle analisi fattene ne dedusse $C^{16}H^{18}O^{6}$.

Può combinarsi coll'ossido di piombo, e il composto risultante è rappresentato da $(C^{16}H^{17}O^{13})^{2}\overset{\prime\prime}{P}b$.

Crocetina. — Quando si fa bollire la crocina in soluzione acquosa e diluita, con acido solforico, si sdoppia in uno zucchero non cristallizzabile, in proporzione di 28,51 per 100 del peso della crocina, ed in una nuova materia colorante a cui si diè nome di *crocetina*.

Perchè il prodotto riesca puro, fa d'uopo che si operi in atmosfera d'idrogeno o di acido carbonico, dacchè tanto la crocina quanto la crocetina sono avidissime dell'ossigeno. Qualora la soluzione non sia troppo allungata, la crocetina si depone già in forma di polvere rossa ed amorfa.

Lo sdoppiamento succede conforme all'equazione (Rochleder):

$$\underbrace{2C^{29}H^{42}O^{15}}_{\text{crocina}} + 5H^{2}O = \underbrace{C^{34}H^{46}O^{14}}_{\text{crocetina}} + \underbrace{2C^{12}H^{24}O^{12}}_{\text{zucchero.}}$$

È una polvere amorfa, di un rosso cupo, poco solubile nell'acqua, meglio nell'alcole, che precipita in giallo coi sali di piombo, ed inazzurrisce in contatto dell'acido solforico.

Le stoffe che furono mordanzate con un sale di stagno si fanno di un giallo verdognolo cupo quando si tengono in soluzione bollente di crocetina, ma passano al giallo splendido ed inalterabile all'aria ed alla luce trattandole con ammoniaca. In Cina si usa la gardenia per tingere di giallo.

CROCINA (*chim. tecn.*). — È la materia colorante gialla dello zafferano e dei frutti della *gardenia grandiflora*, i quali sono usati principalmente nella Cina per tingere di giallo.

Tali frutti portano i nomi di wongsky, wongshy, wongschy, hoang-tchy, e furono esaminati da Stein, Von Onth, Martius, Mayer e Rochleder. Questi, analizzandoli, vi riscontrò *pectina*, *acido rubiclorico*, una specie di *tannino*, e la materia colorante gialla che fu detta *crocina*. Come si prepari, fu esposto coi debiti particolari in CROCINA (*chim. gen.*).

I Cinesi se ne valgono per tingere di giallo, come elemento costitutivo per la tintura in verde, e per dare un fondo giallo ai tessuti di seta e di cotone a cui vogliasi applicare in appresso col cartamo lo scarlatto, il cremisi e il rosso di ciliegia, poichè ne accresce la solidità e l'intensità.

Da altre specie di gardenia, quali la *G. radicans* e la *G. florida*, si hanno frutti da tingere parimenti di giallo, diversi per la forma da quelli della *G. grandiflora*, i quali sono allungati, mentre gli altri sono ovoidi.

Persoz fece alcune esperienze sulla materia colorante dell'hoang-tchy, fornitogli dal dottor Martius di Erlangen. Trattò da prima i grani e le cassule col solfuro di carbonio affine di estrarne le sostanze grasse, indi le esaurì collo spirito di legno che sciolse la materia colorante. Svaporato il solvente, ne ottenne una materia rossigna, cristallina, solubile nell'acqua.

Ne tinse di giallo il cotone mordanzato coll'allumina od il biossido di stagno; di olivo lo stesso, mordanzato coll'ossido di ferro; di giallo la seta, ma senza uopo di mordente, al quale effetto montò il bagno con un decotto dei frutti o dei semi, aggiungendovi 2 gr. di allume ed 1 gr. di acido ossalico per litro, e tenne a temperatura di 50 a 60° c.: ne risultò un giallo puro, inalterabile dagli alcali e dagli acidi.

A tingere la lana gli occorse il mordente, che fu o la composizione di stagno o l'allume.

CROCO DI MARTE (*chim. e farm.*). — Gli antichi chiamarono *croco* o *zafferano di Marte* il sesquiossido di ferro ottenuto per certe maniere, e facevano distinzione tra il *croco di Marte astringente*, che era il sesquiossido di ferro idratato, sottoposto a calcinazione, ed il *croco di Marte aperitivo*, che era il prodotto dell'ossidazione all'aria del carbonato di protossido di ferro, preparato per doppia decomposizione, e seccato a temperatura ordinaria in forma di trocischi.

Il *croco di Venere* era il biossido di rame, ottenuto per calcinazione dal nitrato dello stesso metallo; il *croco del sole* era l'ossido d'oro; il *croco dei metalli* era il fegato d'antimonio, o solfuro d'antimonio semivetrificato e ridotto in polvere.

Il nome generico di croco fu desunto dal nome latino dello zafferano, ed era dato agli ossidi metallici che lo assomigliavano, dal più al meno, nel colore.

CROCONICO ACIDO (*chim. gen.*). *Vedi* RODIZONICO ACIDO.

CROCOXANTINA (*chim. gen.*). — Materia colorante gialla particolare, che si vuole sia contenuta in istato puro nei fiori del *crocus luteus*, unita con altre sostanze negli stimmi del *crocus sativus*, nel

Digitized by Google

crocus multifidus ed in altre piante. È una sostanza amorfa, di colore giallo dorato, di potere colorante notevolissimo, insolubile nell'etere, solubilissima nell'alcole e nell'acqua. Non patisce alterazione dagli acidi e dagli alcali, per cui differisce dalle altre materie coloranti gialle, come la xantina, ecc.

Può formare lacche con parecchi ossidi metallici, ed essere fissata sulle fibre tessili (Filhol).

Secondo altri chimici, la materia colorante gialla dello zafferano o *crocus sativus* non differirebbe dalla *crocina* (*vedi*).

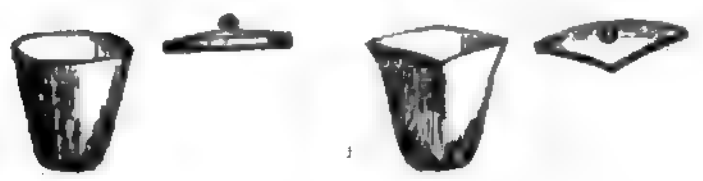
CROCUS SATIVUS (*chim. gen.*). *Vedi* ZAFFERANO.

CROGIUOLI (*chim. anal. e tecn.*). — Recipienti che si usano a fuoco diretto nei laboratorii di chimica, nelle officine metallurgiche, nelle vetrerie ed in altri opificii in cui si ha d'uopo di operare una fusione di metalli o di minerali a temperatura elevata.

Si hanno di *argento*, di *platino*, di *ferro*, di *acciaio*, di *porcellana*, di *arenaria*, di *argilla* più o meno apira, di un misto di argilla e piombaggine, di carbone, di calce, di magnesia, secondo la materia che vi si deve fondere o calcinare per entro, e il grado di calore che si ha da produrre al conseguimento dell'effetto.

Hanno forma di cono tronco, coll'apice al basso, e la bocca o tonda, o piegata a tre o quattro becchi, quindi o triangolare o quadrangolare; ma ve ne sono anche di ovali, di cilindrici, e talvolta di quelli a calotta profonda, quindi quasi come cassula. Nelle figure 110 e 111 sono rappresentati un

Figura 110. Figura 111.



crogiuolo conico a bocca tonda, ed altro a bocca quadrangolare.

Crogiuoli di argento. — Sono fatti con argento di coppella, cioè purissimo e scevro di rame e di altri metalli eterogenei. Per lo più si hanno non grandi, dacchè non servono che per operazioni su quantità piccole di materia, in ispecie per calcinare e fondere corpi o mescolanze alcaline, dacchè l'argento resiste all'azione corrosiva degli alcali. È da avvertire che non sarebbero adatti per cloruri, bromuri, ioduri, solfuri, bisolfati, iposolfiti, nitrati ed altri composti ossidanti, solforanti o cloruranti, dacchè il metallo ne sarebbe intaccato. Neppure sostengono la calcinazione di materie carbonose, e mal soffrono l'azione protratta della fiamma del gas, e il contatto diretto del carbone acceso, essendochè l'argento tende a combinarsi col carbone e ad ingenerare un carburo stabile e fisso. Comunque però si operi, a lungo andare diventano fragili e cristallini.

Utilissimi per la fusione della potassa e soda caustica, si usano principalmente per i due alcali, quando si vogliono puri, e si prepararono all'alcole (1). Non tornerebbe prudente di esporli al calore del rosso vivo, dacchè correrebbesi il rischio di averli guasti, essendo l'argento liquefacibile a 1000° circa del termometro centigrado. Non vi si devono fondere metalli liberi, o che si facciano liberi nella fusione (e ciò neppure nei crogiuoli di platino e di oro, perchè si formerebbero leghe metalliche).

Crogiuoli di platino. — Si annoverano tra i più usitati nei laboratorii di chimica. La loro forma è la conica lievemente ovoidata. Devono essere di platino puro, rifiutando quelli di antica fabbricazione, i quali constavano di una lega di platino e di argento, e spesso erano arseniferi.

Per la loro insolubilità si possono scaldare fino all'incandescenza, nè temesi per ciò che si ammolliscano o si liquefacciano; resistono agli acidi, ma non all'acqua regia nè agli alcali, chè anzi devesi evitare di usarli nella calcinazione di residui in cui si produca un carbonato alcalino in qualche abbondanza. Quando si pongono su carboni, si avrà riguardo di valersi sempre del carbone di legno, poichè i vapori solforosi del coke e del litantrace agiscono su di essi intaccandoli.

I crogiuoli di platino, dopo un certo numero di operazioni, sogliono avere sofferto, poichè vi si formano gonfiamenti con cavità, onde sono indeboliti, ed ove vanno ad annidare le materie calcinatevi dentro, che poi si estraggono con difficoltà. Diventano fragili a poco a poco e di superficie rugosa, quand'anche il platino sia purissimo.

Parecchi cloruri, che sono indecomponibili dal calore quando soli, intaccano il platino: tale è il cloruro di piombo; così fanno l'ossido di piombo ed i vetri piombiferi, come il flinto. Non si può adunque scaldarvi dentro che materie insolubili, o solubili in liquidi che non lo corrodano.

Se non resistono agli alcali caustici, resistono tuttavolta ai loro carbonati, purchè non siano fusi in mescolanza col carbone.

Crogiuoli di ferro. — Si fanno di ferro dolce, di ghisa, di acciajo, in ispecie per le esperienze di combustione. È preferibile la ghisa al ferro dolce, sebbene più fusibile. I crogiuoli di ferro servono ottimamente per le fusioni degli alcali caustici e dei

(1) Avvertasi che qualche autore fa notare che i crogiuoli d'argento sono pure intaccati dagli alcali caustici in fusione, per cui si preferiscono quelli di ferro.

Digitized by Google

cianuri alcalini, quando con questi si unisca del ferro metallico, e si debba operare ad alta temperatura.

Crogiuoli di porcellana. — Ottimi per molte operazioni, resistenti a temperature elevatissime senza che si deformino o rammolliscano. Possono sostenere la fusione delle sostanze acide, delle ossigenate, delle metalliche, ma soffrono dagli alcali, i quali ne intaccano la silice della pasta. Per la forma sono conici, un po' ovoidati; di grandezze varie, ma non grandissimi. Si fanno o sverniciati o verniciati; nel primo caso posseggono una certa porosità, per cui sono inadatti alla fusione di sali che si liquefacciano nella loro acqua di cristallizzazione; nel secondo caso, non essendo permeabili, possono adoperarsi anche per la calcinazione di sostanze che nella loro fusione divengono atte a trasudare dalle materie porose.

Nello scaldarli si devono osservare specialissimi riguardi, perchè non durano intatti nei passaggi rapidi da una temperatura ad altra, essendochè crepano in allora facilmente. Pertanto è necessario che esponendoli al fuoco si abbia riguardo di applicarvi il calore gradatamente, di non arrecarvi de' raffreddamenti bruschi mentre sono caldi, perciò di non afferrarli con tenaglie fredde, non aggiungervi sostanze pur fredde o producenti abbassamento di temperatura pel loro istantaneo vaporizzare; non toglierli dal fornello o dalla sorgente calorifica se non quando siano in gran parte ridiscesi verso la temperatura ordinaria; non collocarli ancora caldi sopra corpi freddi o troppo buoni conduttori del calore.

Quando in certi casi si teme che il prodotto della calcinazione possa intaccarli, si costuma di brascarli, cioè intonacarli di uno strato di carbone polveroso ed impastato come sarà detto più innanzi rispetto ai crogiuoli di argilla refrattaria comune ed a quelli di piombaggine.

I crogiuoli di porcellana, per la duttilità e finezza della loro pasta, si fanno di parete sottile, e sono quasi lisci, o di poca rugosità, e perciò si riesce a scaldarli più sollecitamente e ad averli di dimensioni piccolissime. In conseguenza tornano utili specialmente per le operazioni di laboratorio chimico, ove si suole procedere con tenui quantità di sostanze, che sono o di pochi grammi, o di qualche decigrammo, od anche centigrammo.

Crogiuoli di Assia e di piombaggine. — I più usitati tra i crogiuoli, specialmente nelle operazioni metallurgiche e di fusione in grande, sono quelli detti di piombaggine, perchè contengono tra gl'ingredienti della loro composizione una certa quantità di grafite. Sono formati comunemente di una mescolanza di argilla pura e refrattaria, e di piombaggine con cemento di vecchi crogiuoli della stessa materia, ogni cosa polverizzata ed impastata insieme. Qualche volta vi si associa anche del carbone, pur esso in polvere attenuatissima. Quelli che si adoprano nella reale Fonderia di Berlino constano di 8 p. in complesso di argilla di Stourbridge e cemento (pezzi di vecchi crogiuoli), 5 p. di carbone e 4 di grafite, e fu sperimentato che duravano intatti per 23 fusioni di 76 libbre di ferro per ciascuna, sopportando una temperatura elevatissima di 150 a 155° del pirometro di Wedgwood, e si raffreddavano senza fondersi.

Altri crogiuoli per la fusione del rame furono fatti con $^1/_2$ p. di argilla di Stourbridge, $^1/_4$ p. di argilla refrattaria derivante da materiali già sottoposti ad elevata temperatura, $^1/_8$ p. di carbone in polvere, $^1/_8$ p. di terra da pipe: preparato l'impasto, si conforma entro stampi.

I crogiuoli detti di Assia o di Hesse risultano da una mescolanza di argilla refrattaria, in cui è contenuto un po' di ossido di ferro, ma non vi ha calce, e vi è incorporata della sabbia silicea; fatta la pasta, si conformano entro stampi, si seccano e si calcinano fortemente. Sopportano le fusioni dei flussi salini e piombiferi nelle operazioni docimastiche; e, quantunque più porosi dei crogiuoli di piombaggine, hanno in contraccambio il pregio di rompersi più difficilmente nei passaggi immediati di temperatura: pel punto di fusione stanno al di sopra del grado di calore in cui si liquefà una sbarra di ferro ordinario. Beaufay a Parigi riuscì ad imitarli sufficientemente.

Berthier instituì l'analisi di parecchie qualità di crogiuoli di argilla refrattaria, di cui riferiamo i dati:

	Crogiuoli di Assia	Crogiuoli di Beaufay	Crogiuoli inglesi per fondere l'acciaio	Crogiuoli di St-Etienne per fondere l'acciaio	Crogiuoli pel vetro, di Nemours	Crogiuoli di Boemia, pel vetro	Crogiuoli di Creuzot, pel vetro
Silice.	70,9	64,6	63,7	65,2	67,4	68,0	68,0
Allumina.	24,8	34,1	20,7	25,0	32,0	29,0	28,0
Ossido di ferro	3,8	1,0	4,0	7,2	0,8	2,2	2,0
Magnesia	traccie	»	»	traccie	traccie	0,5	traccie
Acqua	»	»	10,3 (a)	»	»	»	1,0

(a) Erano non cotti.

Digitized

Wurzen analizzò l'argilla e la sabbia silicea di cui è formata la pasta dei crogiuoli di Assia, e vi trovò:

	Per l'argilla	Per la sabbia
Allumina	65,4	2,1
Silice	10,1	95,6
Ossidi di ferro e di manganese	1,2	1,5
Calce.	0,3	0,8
Acqua	23,0	»
	100,0	190,0

I crogiuoli di Assia si fanno con un'argilla ricchissima di allumina, che si trova nei luoghi circostanti ad Almerode, cui si aggiunge sabbia quarzosa in buona quantità. Sostengono temperature elevatissime senza che si ammolliscano; ma per la sabbia silicea si fondono similmente col litargirio e con altri ossidi metallici. Sono sonori, poco grossi, a forma triangolare nella bocca, e non molto fragili; per la loro porosità lasciano permeare parecchie sostanze fuse, quali il nitro ed il sale marino; per essere grossolani non danno modo di raccogliere il prodotto della calcinazione con esattezza e da poterlo pesare.

Quelli di Francia si fabbricano conforme al processo di Beaufay, valendosi dell'argilla cruda delle Ardenne presso Namur, mescolata con cemento della stessa argilla, ossia con argilla cotta a rovente e polverizzata. Si spalmano, prima di cuocerli, di uno strato sottile di argilla cruda e pura, con che rimangono più lisci e meno porosi. Quantunque siano di pareti molto grosse, nondimeno sostengono senza crepare i rapidi passaggi di temperatura, non si rammolliscono a calore fortissimo, chè anzi sono più refrattarii di quelli di Assia.

La mescolanza dell'argilla cruda e della cotta è nella proporzione di *una* parte della prima e *tre* della seconda, e si fa la meschianza col mezzo di un molino. L'argilla cotta diminuisce il restringersi della pasta e il fendersi nella disseccazione. In cambio di argilla cotta altri usano il coke polverizzato.

Cameron insegnò di fabbricare i piccoli crogiuoli di argilla, gettandoli in istampi di gesso; al quale effetto si stempera l'argilla cruda nell'acqua, se ne fa poltiglia chiara, che si passa per setaccio di seta; si lascia deporre; si decanta l'acqua soprastante, e si uniscono al sedimento per 17 p. di essa 7 p. di sabbia o di cemento. Se ne ha una pasta molle e scorrevole, che si versa negli stampi già seccati perfettamente, e dopo mezz'ora si decanta la porzione rimasta liquida. Si attende che si assodi la porzione rimasta aderente alle pareti dello stampo, indi si torna ad empire e poi a decantare; replicando finchè si abbiano i crogiuoli della grossezza voluta. Qualora gli stampi fossero di due pezzi, si separano per cavarne fuori i crogiuoli, tardando finchè siano di consistenza sufficiente. Gli stampi saranno seccati per un nuovo getto di crogiuoli.

Talvolta si fanno cilindri pieni di pasta da crogiuoli, e poi vi si opera l'incavo col mezzo di un cucchiaio di forma adatta.

Si pongono a seccare in appresso all'aria, lasciandoveli fino a che abbiano perduta l'acqua di cui sono imbevuti, e si cuocono in fornace da stoviglie, evitando di portare il calore al grado della loro vetrificazione superficiale, dacchè diverrebbero troppo fragili, bastando che abbiano acquistato tale consistenza da resistere intatti nei trasporti.

I crogiuoli di argilla molto refrattarii si ottengono con impasto di argilla cotta, finissimamente polverizzata ed infusibile; volendoli impermeabili, si faranno con argilla un tantino fusibile, spingendo la cottura fino a che si abbia una vitrificazione incipiente.

I *crogiuoli di piombaggine* si fanno con 2 p. di grafite ed 1 p. di argilla refrattaria, impastate insieme; la pasta si foggia a stampo: si seccano i crogiuoli senza tuttavolta cuocerli in fornace. Sostengono una temperatura più elevata che non facciano quelli di Assia, e risentono meno gli effetti dei mutamenti di temperatura; avendo superficie più liscia, si preferiscono in parecchi casi di fusione, come sarebbe per l'oro e l'argento.

Anstey descrisse il processo seguente per fabbricare de' crogiuoli di buona qualità. Si prendono 2 p. di argilla refrattaria di Stourbridge ed 1 p. di carbone delle storte (carbone che risulta dalla fabbricazione del gas entro la parte della storta in cui il gas rimane parzialmente decomposto per opera della temperatura elevata), si polverizzano e si fanno passare per setaccio, osservando che la polvere non riesca troppo fina, perchè se le particelle del carbone risultassero assai minute, i crogiuoli più facilmente creperebbero nell'usarli; si mescono gl'ingredienti con acqua a sufficienza per farne pasta, che si mescola a lungo, acciò la mescolanza riesca perfetta. Si modellano i crogiuoli a mano, come i vasai i loro vasi, sopra pezzo di legno tenuto in moto orizzontale; e quando siano finiti si pongono a seccare accuratamente a blando calore. I crogiuoli che fossero disseccati soltanto come si disse non sarebbero usabili senza speciali precauzioni, per cui, volendo fondervi qualche minerale o metallo, si dovranno dapprima scaldare dinanzi al fuoco, indi introdurli capovolti nella fornace in cui furono alquanto rammorzati i carboni roventi col gettarvene dei freddi, affine di avere il calore diminuito. Si aggiunge nuovo carbone fino a coprire i crogiuoli, e poi si lascia accendere il mucchio del combustibile,

Digitized by Google

in modo che gradatamente si renda in bragia ardente. Quando la cottura è compiuta, si rivolgono nella loro posizione naturale, entro la fornace stessa, senza lasciare che si raffreddino, indi si empiono, fin presso all'orlo, di ferro o di altro metallo, e si può passare immediatamente alla fusione.

Brough descrisse con varii particolari la fabbricazione dei crogiuoli di piombaggine, i quali, sebbene paiano di lavoro facile e di ovvia composizione, pure oppongono tali difficoltà per la loro buona riuscita, che pochi sono quelli i quali si dedicarono fruttuosamente a fornirli delle qualità necessarie per gli usi a cui devono prestarsi. Fra le diverse maniere che furono immaginate e proposte per la costruzione dei crogiuoli, cioè argilla plastica, mescolata con argilla refrattaria cotta, silice e coke, nessuno riescì a pareggiare la più conosciuta, che è quella della mistione dell'argilla colla piombaggine, perchè la piombaggine vince tutti gli altri ingredienti indicati per surrogarla, tanto nella proprietà di essere infusibile affatto, quanto nell'altra di non togliere plasticità all'impasto. Per esempio, per l'infusibilità supera la silice, la quale tende a vetrificarsi coll'allumina e gli altri componenti dell'argilla; per la morbidezza vince il coke e il carbone delle storte, il quale, comunque polverizzato minutissimamente, conserva pur sempre un senso di ruvidezza, nè si incorpora e lega in modo da non diminuire la duttilità e tenacità dell'accipiente.

Ma non tutte le piombaggini sono adatte a quest'uopo, onde è indispensabile di scegliere quella che la pratica addimostrò degna di preferenza. La piombaggine deriva dal Ceylan, dalla Germania, dalla Spagna, dal Canadà, dalla Siberia, dalla Finlandia, ed in Inghilterra da Borrowdale; quella di Siberia, per esempio, troppo ricca di ferro, è lasciata in disparte, e così altre contenenti ferro, perchè col metallo contenuto trasfonderebbe una certa fusibilità all'argilla, mentre si piglia quella di Ceylan, che non ne contiene che in proporzione tenuissima, e la quale è usata unicamente dalla Compagnia inglese per la fabbricazione dei crogiuoli. Wood, che la sottopose all'analisi, vi riscontrò, per quella di miglior qualità, oltre a 98 per 100 di carbonio puro, e 2 per 100 di materie eterogenee, consistenti in silice, con traccie di allumina e di ferro; per altri campioni la proporzione del carbonio risultò un tantino più scarsa, ma non discese al di sotto del 95 per 100.

Quando non si abbia piombaggine priva o quasi priva di ferro, è necessario che si proceda a purificarla; e la Compagnia inglese lo fa con processi che le appartengono e che tiene segreti; in generale si fa digerire, polverizzata, nell'acido nitrico, che scioglie il ferro; ma è operazione costosa, per cui Morgan propose un'altra maniera, col mezzo della quale le si sottraggono particolarmente il ferro e la calce.

Si comincia dal macinare la piombaggine in farina granulosa col molino, e poi si versa, così granulata, od in forno chiuso, od entro storta, sola od associata con qualche altra materia carbonosa, e si calcina al rosso scuro. Con questo mezzo, per l'azione dell'ossigeno atmosferico, che non intacca il carbone della piombaggine, perchè insufficiente la temperatura, ossida il ferro in contraccambio, e lo converte in ossido magnetico, che può essere separato col mezzo della calamita. Al quale effetto si adopera una tela continua che si aggira frammezzo due cilindri, collocati sullo stesso piano orizzontale. Fra la tela e nella vicinanza di uno dei due cilindri è collocata una tramoggia, contenente la piombaggine calcinata, la quale va cadendo giù per una fessura stretta, e forma uno strato sottile sulla tela. Vicinissimo, e al di sopra, s'aggirano su proprii tamburi catene di calamite, le quali attraggono le impurezze magnetiche e le depongono entro vasi messi da ciascun lato della tela, mentre la piombaggine purificata, movendo verso il cilindro, cade entro cassa sottoposta.

In cambio delle calamite si può anche indirizzare sulla piombaggine, calcinata come fu detto, una corrente di gas cloro, il quale converte il ferro in cloruro, che si può togliere coi lavacri.

Circa alla calce, quando sia contenuta dalla piombaggine in istato di solfato, per lo scaldamento al rosso si riduce in solfuro di calcio, separabile con semplici lavacri di acqua calda; quando in istato di carbonato, basta un poco di acido cloridrico diluito.

Notammo che si hanno due varietà principali di piombaggine, l'amorfa cioè e la cristallina; pei crogiuoli si preferisce la seconda.

Per una fabbrica di crogiuoli occorrono parecchi molini di costruzione diversa, per i diversi scopi della polverizzazione degl'ingredienti. Alla macinazione della grafite ne occorre uno di forza gagliarda: con due mole verticali si dirompono i pezzi di argilla calcinata, che loro si gettano sotto acciò li schiaccino.

La piombaggine macinata dev'essere passata per vagli e setacci di metallo, per separarne le parti più attenuate dalle meno; e la polvere è mandata in buratto simile a quello per la farina, affine di ottenerne la porzione più raffinata, il fiore. Dall'officina di macinazione ed abburattamento va trasportata in quella dell'impasto, dove si tiene in recipienti diversi, secondo il grado di finezza, in uno coi recipienti che contengono l'argilla. Dalla mescolanza dei due ingredienti, fatta con certe norme, per la finezza della polvere e le proporzioni rispettive, dipende la bontà dei crogiuoli, tanto che i fabbricanti sogliono gelosamente custodire il segreto in

proposito. Si bagna con acqua il misto, si lascia a digerire per qualche tempo acciò l'argilla se ne imbeva, s'incorpora bene insieme, e si conforma a pezzi la pasta, i quali poi si dispongono in magazzeni, dove si abbandonano per più settimane.

L'officina di modellatura, in cui le ruote sono mosse dal vapore, somiglia a quella di un vasaio. Il modellatore prende colla mano un pezzo di pasta, la lacera in due parti che poi accosta e percuote insieme con molta forza, replicando la manovra finchè la pasta abbia acquistata la necessaria plasticità. Ciò ottenuto, la getta sulla ruota da vasaio che è in moto, e ve la comprime colle mani bagnate finchè abbia assunta una forma conica irregolare, indi le dà altra forma, per espellerne le bolle d'aria, poscia ad un tratto la configura a crogiuolo. Ma la prima forma è grossolana, e occorrono mani abituate a addestrate perchè in breve divenga simmetrica perfettamente. Per ridurre il crogiuolo all'altezza voluta, l'operaio si giova di un filo metallico, teso ad una certa altezza e poco distante dalla massa che gira, per far salire la materia tutt'attorno, tanto che l'orlo si accosti a quel livello. Con tal guida molto semplice fabbrica una dozzina di crogiuoli talmente uguali per forma e dimensioni, che l'occhio, per quanto sia esperto, non saprebbe discernervi qualche differenza tra l'uno e l'altro.

Si fanno eziandio crogiuoli, che gl'Inglesi chiamano *skittle pots* (orciuoli a rullo?), di cui si restringe la bocca dopo che furono modellati. Circa poi ad altre maniere di lavori, come bacini e recipienti diversi, si usano stampi adatti, o il tornio.

La camera di disseccazione è collocata al di sopra del forno, traendo partito del calore che ne sopravanza: vi si dispongono i crogiuoli a qualche distanza l'uno dall'altro, e vi si lasciano fino a tanto che acquistino quella sonorità al colpirli (sebbene non siano per anco cotti), la quale è indizio certo del grado necessario di secchezza che è occorrente.

Le fornaci per la cottura sono grandi stanze coniche, che somigliano alle fornaci de' stovigliai. Si chiude ciascun pezzo entro vasi adatti, refrattarii (*gazette*), che impediscono l'azione dell'aria sulla piombaggine, dacchè a temperatura elevata l'ossigeno intacca la parte carbonosa, la consuma e li imbianchirebbe nell'esterno. Cotti che siano, si mettono in commercio senza dar loro il pulimento.

Crogiuoli brascati. — Crogiuoli di argilla, le cui pareti sono intonacate nell'interno da uno strato di carbone. Sono solidi, di non facile fenditura, e rendono quei medesimi utili che si ottengono dai crogiuoli di solo carbone.

Per formare la brasca si prende carbone di legno, si sceglie tra il migliore e più cotto, si pesta, si polverizza, si passa per setaccio di seta, si bagna con acqua, rimuovendolo con ispatola ed impastandolo colle mani, tanto che abbia acquistata una sufficiente morbidezza per rimanere aderente tra le sue particelle senza che si attacchi alle dita. Si tuffa il crogiuolo di argilla nell'acqua e si ritrae subito dopo, indi vi si stende uno strato di carbone per una grossezza di 1 a 2 centimetri, che poi vi si fa meglio attaccare, tenendo il crogiuolo nella mano sinistra, adagiandolo sopra un piano resistente, e battendolo con pestello di legno, dapprima a colpi dolci, indi più gagliardi, finchè la brasca abbia raggiunta la consistenza necessaria. Sul primo strato se ne pone un secondo, che similmente si batte, e si continua fino a tanto che l'intero vacuo del crogiuolo rimanga pieno; curando che la brasca rimanga ben dura, particolarmente vicino alle pareti. Allo scopo che gli strati sovrapposti aderiscano con intimità, per ogni strato si costuma di formarvi incisioni lineari per la lunghezza, valendosi di un coltello in punta, avanti di procedere ad apporvi lo strato susseguente. Empito di brasca, vi si fora un incavo conico nel mezzo, della forma del crogiuolo, con coltello di punta aguzza e di lama tagliente, cominciando dal centro, indi allargando ed approfondendo a poco a poco con simmetria. Ciò eseguito, si rende piana e liscia la superficie dell'incavo, fregandola fortemente con cilindro di vetro, che si tiene colla mano destra; operazione indispensabile ad impedire che i granelli metallici derivanti dalle riduzioni che vi si fanno non vi aderiscano nè si internino nelle piccole cavità.

Allorquando un crogiuolo brascato sia stato preparato a dovere, le pareti del carbone appaiono lucenti ed uniformi, quasi se pulite col tornio. Comunemente la brasca si dà della grossezza di 10 mill. nel fondo e di 3 a 4 mill. sulle pareti; ma in certi casi si tiene una grossezza maggiore, quando, per esempio, la materia fusa tende a permeare attraverso la polvere di carbone, di modo che, attraversatala, andrebbe a fondere l'argilla del crogiuolo. Dopo che siano preparati come si disse, si conserveranno in luoghi umidi e coperti.

Crogiuoli di carbone. — Comodissimi per certe operazioni di riduzione. Klaproth consigliò di prepararseli incavando un grosso pezzo di carbone, ampio abbastanza per ricevere la sostanza da scaldare, coprendoli poscia con coperchio pure di carbone. Si colloca il crogiuolo di carbone in altro di terra, si chiude anche questo col proprio coperchio, che vi si luta perfettamente. Il carbone di olmo è da preferire pel detto scopo, dacchè non si fonde al calore, avvertendo di scaldarlo a calor forte, entro crogiuolo di piombaggine, ben turato, acciò si contragga per quel tanto di cui tale carbone è capace.

Per ottenerli si può mettere in opera anche il processo di fabbricazione indicato da Gore, e che si eseguisce nel modo seguente. Si prende un pezzo di

Digitized by

legno duro, che può essere guaiaco, legno viola o reale, ebano, faggio; s'intaglia e si lavora in modo da renderlo nella forma necessaria, e si fa seccare dentro storta di rame, in cui sono due aperture per lo sfogo dei gas. La storta dapprima è scaldata lentamente, acciò si sprigioni l'umidità contenuta nel legno, poscia, a grado a grado, si porta al rosso splendente, affine di compiere l'incarbonimento. È raccomandato che si faccia girare di continuo la storta, come si usa pel caffè, affine di distribuire equabilmente il calore, e per evitare che si condensi su veruna parte del pezzo la materia bituminosa che si sviluppa: in caso contrario, il crogiuolo rimarrebbe grandemente alterato. Si continua a scaldare fino a che abbia cessato l'uscita dei gas, regolando sempre il calore con certa discrezione, dacchè, troppo accelerandolo, il pezzo potrebbe rompersi in più frammenti. I crogiuoli di carbone fatti col legno di guaiaco posseggono una durezza notevole, ed hanno una tessitura tanto compatta da parere quasi impermeabili ai liquidi. Tuffati nell'acido fluoridrico, n'escono senza che n'abbiano assorbito in modo da acquistarne l'acidità alla superficie. Sono ottimi conduttori dell'elettrico; che anzi si potrebbero fare verghette di carbone di guaiaco per valersene nella luce elettrica.

Crogiuoli di calce. — Per la fusione dei metalli in istato puro, ne' quali non vogliasi nè intromissione di carbonio, nè di silicio, nè di metalli eterogenei, Enrico Sainte-Claire Deville raccomandò i crogiuoli di calce viva lavorati nel tornio. Le prove sperimentali che furono eseguite con tale maniera di crogiuoli diedero risultati eccellenti; il ferro, il manganese, il niccolo, il cobalto fusivi dentro riuscirono assai più dolci e più puri che non sia nei crogiuoli di terra refrattaria od in quelli cui si dà la brasca. In quei casi tuttavolta, nei quali abbisognarono crogiuoli di certa misura, tanto che tornava difficile avere de' pezzi di calce di volume notevole, privi di fenditure e non iscrepolati, da potersi lavorare nel tornio senza che si rompessero, si tentò l'uso di quelli di terra refrattaria, brascati colla calce, ma non si ottenne l'effetto voluto, perchè tenendoli alla temperatura elevatissima cui si debbono esporre nella fusione dei metalli, si rammollivano prima di arrivare al grado occorrente, e ciò in conseguenza dell'azione della calce sull'allumina della pasta terrosa, e la formazione di alluminati di calce.

Forbes instituì prove moltiplicate per formarne di pura calce, senza aver d'uopo d'incavarli nella calce viva, o di brascare di calce quelli di terra, e dopo replicati tentativi venne ad una maniera di fabbricazione, colla quale sembra conseguito lo scopo.

Si prende un crogiuolo di terra, di grandezza maggiore di quello che si vuole fabbricare, si empie di nero fumo, e vi si batte e comprime finchè ne sia ben pieno, e vi formi come una massa uniforme e consistente. Ciò eseguito, con coltello adatto si comincia ad incavare nel mezzo, e si continua a levarne nero fumo, seguendo la forma del crogiuolo, finchè rimanga una brasca od intonaco interno di nero fumo, della grossezza di 12 a 15 millimetri; poi si frega tale intonaco con cilindro di vetro, acciò acquisti un bel liscio uniforme. Si empie l'incavo con calce viva e polverizzata, che vi si batte gagliardamente come si operò pel nero fumo. Si opera un nuovo incavo nel massiccio di calce, in guisa che rimanga una specie di terzo strato, di materia unita strettamente, che è finalmente il crogiuolo a cui si deve arrivare. Si può eziandio comprimere e battere la calce intorno ad uno stampo pieno, di legno, togliendo il quale, la calce rimanga colla forma di crogiuolo.

La brascatura di calce, così preparata, è molle e tenera prima di essere stata sottoposta a cuocimento; ma per effetto del calore acquista tale solidità, che indi vi si fondono dentro i metalli, od altro, come si farebbe in crogiuoli intagliati ne' pezzi di calce sola.

In cambio della calce, si conseguirebbe uguale intento colla magnesia e l'allumina, qualora occorressero crogiuoli delle dette materie, procedendo con magnesia od allumina pure o calcinate nel modo esposto per la calce viva. Per crogiuolo esterno se ne può adoperare di piombaggine comune o di terra refrattaria; dacchè, essendo intrapposta la incamiciatura di nero fumo, non succede reazione veruna tra i componenti del crogiuolo esterno e la terza brasca, ossia la interna.

Forbes si assicurò col fatto che i crogiuoli disposti come fu descritto resistono, nelle fornaci, al calore del ferro battuto e del cobalto in fusione, senza che si abbia a temere che si scheggino e si ammolliscano, comunque sia la loro capacità. Egli potè più volte liquefarvi dentro parecchi chilogrammi di metallo, e l'esperienza riuscì pienamente.

Crogiuoli di magnesia. — Caron fu il primo che immaginò di fabbricare crogiuoli di magnesia, infusibili e di grande resistenza, essendogli occorso di farne uso per certe sue esperienze relative alla fusione del ferro e dell'acciaio; Thilorier, venti anni prima, ne aveva già adoperato per la fusione del platino.

Per fabbricare i crogiuoli di magnesia si prende il carbonato naturale e si calcina ad espellere l'acido carbonico; per tal modo può essere polverizzato facilmente, e separato dal serpentino e dalla silice che l'accompagnano e non isfiorisce per opera del calore. Fatta questa separazione, si ricuocerà la magnesia a fuoco vivissimo, non diverso dalla temperatura elevata a cui poscia i crogiuoli si hanno da esporre, acciò in appresso non abbiano da sminuire

16 DIC 1871

Digitized by Google

troppo di volume. Risulta di forma sabbiosa e non plasticabile; per comunicarle la plasticità le si unisce $^1/_6$ circa di magnesia meno calcinata, variando la proporzione conforme al grado di cottura dato alla più calcinata; poscia s'impasta con 10 a 15 in peso di acqua e si comprime in matrici o stampi di ghisa, come si praticò pei carboni agglomerati (*vedi* COMBUSTIBILI AGGLOMERATI). Ma è da avvertire che si riesce pei piccoli crogiuoli, e non si potrebbe per quelli di ampie dimensioni, dacchè, qualora si operi su grandi masse, l'esperienza dimostrò che la magnesia rimane aderente alle pareti dello stampo. Si fanno anche mattoni ed altri pezzi di magnesia calcinata e compressa, e si scava il crogiuolo nel pezzo, come si fa pei crogiuoli di calce.

Per comunicare la plasticità alla magnesia, Caron, partendo dalla proprietà, già osservata da Berzelius, che, quando fu calcinata gagliardamente e poi si bagna, indurisce nel disseccare, ritiene l'acqua con cui fu bagnata, nè la cede che a temperatura elevata, senza che frattanto si disgreghi, anzi acquistandone più durezza e resistenza; fu condotto a fabbricare i crogiuoli senza uopo di potenti compressioni. Si piglia pertanto la magnesia calcinata, s'inumidisce semplicemente, si calca negli stampi, si pone a seccare e indi si mette nel forno per calcinarla. I crogiuoli ottenuti riescono non meno compatti e resistenti di quelli comuni di argilla. Se la magnesia, per l'idratazione, non acquistasse coerenza bastevole, s'impregneranno in allora i crogiuoli, già cotti, nell'acqua satura a freddo di acido borico, si seccheranno di nuovo e si ricuoceranno. Con ciò il materiale non diventa più fusibile, mentre cresce convenientemente di coesione fra le parti.

Caron, valendosi della magnesia calcinata fortemente e ridotta in polvere finissima, indi stemperata in poltiglia con acqua, e poi versata nella forma, seccata e tenuta a fuoco potente, n'ebbe crogiolini delicati e diafani, con perfetta riproduzione della forma e perfino di quelle tenui differenze di rugosità che portavano le stesse forme.

CROGIUOLO A FORNELLO (*chim. anal.*). — Fornelletto utilissimo, che fu immaginato da Faraday e che presta utilissimi servigi nei laboratorii, in ispecie per le calcinazioni e fusioni di non grandi quantità di materia. Si piglia a quest'effetto un crogiuolo di piombaggine, tondo, di quella grandezza che meglio convenga, scegliendolo tra quelli che si usano nelle zecche, e vi si forano de' pertugi circolari, come si vede nella fig. 112, e si cerchia con filo di ferro grosso e robusto affine di fortificarlo, unendo a' cerchi due spranghette ad uncino, acciò facciano da manichi per trasportarlo ove occorra. Si faranno far graticole rotonde come quelle della fig. 113 e di varie dimensioni, affine di poterle collocare più o meno a profondo, a seconda del bisogno.

È manifesto che il numero e la grandezza dei pertugi devono essere proporzionati alla ampiezza del crogiuolo, dacchè per essi deve circolare aria sufficiente per mantenere l'accensione del combustibile,

Figura 112.

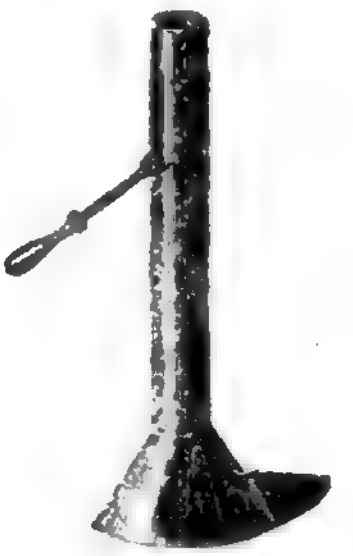
Figura 113.

che può essere carbone di legno, o solo o misto con coke. Per regolare l'intensità del fuoco fa d'uopo avere de' turaccioli tondi, di mattone tenero, da introdurre nei pertugi ed otturarne una parte.

Per conoscere la forza del calore ed introdurre più di combustibile si fanno varie aggiunte al fornello: 1° gli si sovrappone una cupola, come si vede nella fig. 114, formata con vecchio fornello rotto, tagliato ad una data altezza e perforato; 2° alla cupola si sovrappone eziandio un caminetto di lamierina di ferro (fig. 115), avente 60 centim. di altezza

Figura 114.

Figura 115.



e 10 centim. di diametro, e che si allarga alla base in modo da ivi raggiungere i 20 cent. Così costrutto può servire per tutti quei crogiuoli a fornello i quali non abbiano oltre a 20 cent. di larghezza, nè meno di 12 a 15 centim. Quando sia in luogo vi si può lasciare anche pei casi in cui si deve aggiungere combustibile, perchè si può gettare dal di sopra.

Entro fornelletto così congegnato si può arroventare al bianco un crogiuoletto di 6 c. di diametro, a Faraday se ne valeva per le analisi dei minerali, ed in ispecie delle pietre silicee.

Quando si abbia bisogno di usarlo allo scalda-

Digitized by Google

mento ed arroventamento delle canne di gres o di porcellana o di altro, vi si fanno due incavi a fronte in sull'orlo, di 2 centim. e $^1/_2$ di profondità; ma se la canna sia più stretta della bocca del crogiuolo o fornello, si potrà introdurre in una zona più bassa, pei fori circolari che s'incontrano al di sopra della grata, purchè a distanza da essa circa 3 centim. e mezzo.

Allorquando il crogiuolo a fornello sia di certa ampiezza, o che la graticola abbia almeno 15 cent. di diametro, e il combustibile occupi da 15 a 20 c. di altezza, se ne ottengono effetti potentissimi, e giova in allora che vi siano eseguite aperture o bocche, tanto in sul fondo che fa da cineratoio, quanto presso alla grata, acciò si possa togliere la cenere ed aggiungere il carbone. Coi pezzi segati a forma emisferica, o poco diversamente, per le due aperture, si fanno le serraglie da chiuderle.

Volendosi produrre una temperatura molto elevata, è necessario che il caminetto speciale del crogiuolo a fornello comunichi con quello principale del laboratorio, e perciò si hanno due o tre pezzi di tubo o cannone da aggiungere, che s'incastrano uno nell'altro, e uno dei quali si piega ad angolo retto. Il pezzo inferiore deve essere intonacato internamente con argilla nella parte che si allunga a cono, ed il tirante deve avere almeno 10 decimetri di diametro. Per gittarvi il combustibile durante l'operazione senza smontarlo, occorre un'apertura nel pezzo a cono del camino, o nell'aggiunta intrapposta tra il crogiuolo e il camino, come apparisce dalla figura. Quando poi si tratti di crogiuoli di così cospicua dimensione, la cerchiatura dev'essere di lamiera di ferro, non più di filo.

CROMATI (*chim. gen.*). — Sali che l'acido cromico forma colle basi. L'acido cromico CrH^2O^4 non è conosciuto, dacchè ogni qual volta si tentò di ottenerlo si riescì all'anidride cromica (*vedi* CROMICO ACIDO a pag. 279); nondimeno il gruppo CrO^3 si dimostra più che disposto a produrre dei composti stabili per la intromissione di una o più molecole di ossidi metallici; e tali composti quando hanno la formola $CrMe^2O^4$ corrispondono non solo per la costituzione chimica ai solfati e manganati relativi, ma loro assomigliano eziandio per la forma cristallina, essendo isomorfi con essi.

L'acido cromico ingenera de' sali acidi e de' sali neutri, onde si hanno i *bicromati* o cromati acidi, ed i *cromati* neutri, oltre anche ai *cromati basici* ed ai *sopracidi*.

I *cromati neutri*, meno gli alcalini, sono o poco solubili od insolubili, ed è l'ugual cosa dei *basici*. I cromati acidi, per lo contrario, sono solubili tutti. Trattando gli uni e gli altri coll'acido cloridrico, a temperatura dell'ebollizione si scompongono, con iscomposizione dell'acido cloridrico stesso e sprigionamento di cloro libero. Non resistono agli agenti riduttori, quali l'alcole, l'acido solfidrico e l'acido solforico, con riduzione dell'acido cromico in sesquiossido di cromo. Insieme con altri sali danno origine a de' sali doppii, di composizione molto complessa il più delle volte. Il calore decompone tutti i cromati dei metalli non alcalini nè terralcalini, con formazione di sesquiossido di cromo; i cromati acidi alcalini sono trasformati in cromato neutro ed in sesquiossido.

I cromati neutri sono comunemente di colore giallo; i bicromati sono di un rosso arancio; il cromato di mercurio è rosso; quello di argento di un rosso cupo.

I cromati insolubili si preparano per via di doppia decomposizione, e parecchi di essi contengono una eccedenza di base: i cromati solubili si hanno in varie maniere, di cui si dirà per ciascuno in luogo opportuno.

Circa alle loro reazioni generali, si vegga in CROMO (DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA E SEPARAZIONE DAGLI ALTRI CORPI) (*chim. anal.*).

Cromati di potassa. — Se ne conoscono tre, uno neutro, uno acido, ed il terzo che è sopracido. Ecco le loro formole:

Cromato neutro di potassa CrK^2O^4.

Bicromato di potassa. . . $Cr^2K^2O^7 = \left.\begin{matrix}CrO^2\\CrO^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}OK\\O\\OK.\end{matrix}$

Tricromato di potassa . . $Cr^3K^2O^{10}$.

Da ciò si potrebbe supporre che l'anidride cromica quando reagisce cogli ossidi metallici tenda a formare dei gruppi $CrMe^2O^4$, a cui si possono aggiungere una o due molecole della stessa anidride, di modo che partendo, pei cromati potassici, da CrK^2O^4, si vada a (CrK^2O^4,CrO^3) ed a $(CrK^2O^4,2CrO^3)$.

Cromato neutro di potassa. — Si prepara questo sale calcinando per due ore il ferro cromato (minerale composto di sesquiossido di cromo e di protossido di ferro) ridotto in polvere, con nitro, ovvero con nitro e carbonato di potassa, indi lisciviando la massa fusa, svaporando la soluzione gialla che se ne ottiene, d'onde, quando sia concentrata a sufficienza, si depone il sale cristallizzato. Erasi tentato, per maggiore economia, di escludere il nitro e valersi del solo carbonato alcalino, operando entro fornace di riverbero, e valendosi del potere assorbente per l'ossigeno atmosferico che possiede la potassa in fusione; ma si ritornò al vecchio processo, perchè dal nuovo non si conseguiva mai il sesquiossido di cromo perfettamente trasformato in acido cromico. Altre e diverse maniere di preparazione furono po-

Digitized by Google

scia immaginate e poste in pratica; ma dacchè appartengono piuttosto alla chimica tecnica che alla generale, perciò ne tratteremo in luogo più adatto (*vedi* CROMO [COMPOSTI INDUSTRIALI DEL], *chim. tecn.*).

Quando si voglia cromato puro per uso dei laboratorii, o si fa cristallizzare più volte quello di commercio, ovvero si converte in cromato neutro il bicromato, aggiungendogli il necessario di carbonato di potassa o di bicarbonato, che può aversi scevro più facilmente di cloruri; oppure seguendo il metodo di Kletzinsky. Questi prende 125 p. di bicromato di potassa, purificato previamente per cristallizzazione dai cloruri, e 100 p. di nitro, esso eziandio purificato dai cloruri, e, mescolati, si espongono al calore, crescendo a grado a grado la temperatura fino alla fusione ignea. Se ne ritraggono 170 p. di cromato neutro.

Cristallizza in prismi dritti romboidali, ed è isomorfo col solfato di potassa SK^2O^4, perchè può cristallizzare promiscuamente con esso in qualsivoglia proporzione. È di un giallo cedrino elegante, di reazione alcalina, e di sapore fresco ed amaro che dura a lungo. Non si può amministrare che a dosi molto tenui, dacchè riesce venefico anche in piccole proporzioni. Ha un peso specifico di 2,705, secondo il Kopp.

Scaldandolo si fonde senza soggiacere a decomposizione, purchè non intervenga qualche materia riducente; ma qualora sia mescolato con carbone, sale ammoniaco o simili agenti deossidanti, si converte in sesquiossido di cromo ed in carbonato od altro sale di potassa, conforme alla natura del riduttore. È solubile in qualsivoglia proporzione nell'acqua bollente. A 15° c. per 100 p. di acqua si scioglie in quantità di 48,33 parti; ne occorre pochissimo per colorare il liquido di giallo, dacchè ne basta 2 per 400,000 parti del solvente (altri dicono 40,000). Si rende colorato di giallo intenso il nitro quando si fa cristallizzare da una soluzione che ne contenga un ventesimo soltanto rispetto al detto nitro. È insolubile nell'alcole, tanto che questo lo precipita dalle soluzioni acquose. Quando fu sciolto e se ne svapora la soluzione soggiace ad una scomposizione parziale, per cui si depongono dapprima de' cristalli di cromato acido, indi, dall'acqua madre che è alcalina, cristallizza intatto. Esposto al calore diventa rosso, e nel raffreddare ritorna giallo; non si fonde che a temperatura elevata, poscia cessando il calore si solidifica in massa cristallina. È decomposto dagli acidi, perfino dall'acido carbonico, che lo trasformano in cromato acido. L'acido solforico ed il solfuro di potassio ne riducono in sesquiossido l'acido cromico; l'acido solforoso v'ingenera dapprima dell'ossido bruno di cromo, indi un sale cromico. Il cloro lo decompone a rovente, con formazione di potassio e di sesquiossido di cromo. Se aggiungasi carbone, se ne ha del sesquicloruro di cromo Cr^2Cl^6 e dei cristalli di un composto di sesquicloruro di cromo con cloruro di potassio (Fremy).

Quando si versa una soluzione di acido arsenioso in una soluzione di cromato neutro di potassa, se ne ottiene un liquido verde, che si rappiglia in gelatina, e che risulta dalla combinazione di cromito di potassa con arseniato potassico, la quale, dopo essere stata disseccata a 100°, corrisponde alla formola (Schweitzer):

$$4(K^2O) + 3(Cr^2O^3) + 3As^2O^5 + 10H^2O.$$

Bicromato di potassa, $K^2O,2CrO^3 = CrK^2O^4,CrO^3$. — È il cromato rosso di potassa del commercio. Si prepara o trattando con un acido forte (nitrico, solforico, acetico) il cromato neutro, ovvero decomponendo una soluzione di bicromato di calce con carbonato di potassa. Per lenta evaporazione del solvente il bicromato si depone cristallizzato in grossi prismi od in tavole di un rosso arancio, contenenti una tenue quantità di acqua d'interposizione; se l'evaporazione fu condotta con rapidità, in allora è in polvere cristallina di colore arancione. Non soffre alterazione all'aria, arrossa il tornasole, e possiede sapore metallico, amaro e fresco. È solubile in 10 parti di acqua a 15° (altri dicono a 19°); assai più copiosamente nella bollente; non si discioglie nell'alcole. Scaldandolo si fonde al rosso incipiente in liquido rosso e trasparente, che nel raffreddare si rassoda in ampii e sottili cristalli, che hanno la stessa forma cristallina di quelli ottenuti dalla soluzione acquosa, ma poi si sbricciolano in polvere col diminuire della temperatura. Quando il calore sia portato al rosso candente, si scompone in ossigeno, sesquiossido di cromo e cromato neutro. È un potente ossidante, onde riesce venefico usandolo tanto all'interno quanto all'esterno, e gli operai che lavorano nelle fabbriche dei cromati soffrono molto per ulceri maligne. Misto col carbone e scaldato reagisce con lieve detonazione; imbevendone carta o tela di cotone, seccandole e accostando loro un corpo acceso, pigliano fuoco e ardono come l'esca. La carta che n'è inzuppata s'imbruna alla luce, ma rimane inalterata all'oscurità. Di qui l'uso che se ne fa in fotografia. Trattato coll'acido solforico a caldo, sprigiona 16 per 100 di ossigeno, con residuo di allume cromico-potassico:

$$K^2Cr^2O^7 + 4H^2SO^4 = Cr^2(SO^4)^3 + SK^2O^4 + 3O + 4H^2O.$$

È ridotto eziandio dal solfo e dal sale ammoniaco col concorso del calore. Coll'acido solfidrico fornisce un precipitato di sesquiossido di cromo e di solfo libero; coll'acido solforoso ingenera un liquido verde,

Digitized by Google

senza precipitazione, dacchè si formano solfato cromico ed iposolfato di cromo. In soluzione assorbe una quantità considerevole di ossido nitrico, e depone dopo un certo tempo dell'ossido bruno di cromo. Coll'acido solforico concentrato, purchè esso sia in soluzione concentrata, depone cristalli di acido cromico.

Bicromato di potassa e solfato di potassa. — Reinsch ottenne questo sale doppio mescolando una soluzione concentrata del bicromato con una quantità di acido solforico insufficiente per saturare la potassa. Il doppio sale cristallizza per raffreddamento in aghi perlacei, ed ha la formola $K^2SO^4,K^2Cr^2O^7$. Si purifica dall'acido cromico libero che contiene mediante qualche gocciola di acqua fredda.

Cromato di cloruro di potassio, $KClCrO^3$. — Si prepara trattando a caldo una soluzione concentrata di bicromato di potassa coll'acido cloridrico, curando di sospendere la reazione non appena si comincia a palesare sviluppo di cloro. Il doppio sale si depone in lunghi prismi rettangolari di colore rosso, inalterabili all'aria, e che si decompongono quando sono disciolti nell'acqua. Per la loro composizione corrispondono al sale della monocloridrina cromica, $CrO^2 \begin{cases} OK \\ Cl. \end{cases}$

Cromato di potassio e di ammonio, $CrK(AzH^4)C^4$. — Saturando con ammoniaca una soluzione di bromato di potassa e indi abbassando la temperatura del liquido con una mescolanza frigorifica, ed evaporando sotto campana con calce viva, si ha in cristalli, che per la forma, dall'aspetto, sembrano isomorfi col solfato di potassa. Esponendoli all'aria, perdono ammoniaca e riacquistano il rosso del bicromato di potassa.

Cromato di potassa e di magnesia. — Il bicromato di potassa in soluzione concentrata agisce sull'idrocarbonato di magnesia; il liquido per evaporazione fornisce de' prismi romboedrici obliqui, corrispondenti alla formola $CrK^2O^4,CrMgO^4,2H^2O$. Scaldando questo sale, dapprima si colora, si fonde e svolge ossigeno. Il residuo della calcinazione consta di cromato di potassa e di cromito di magnesia insolubile negli acidi.

Cromato di potassa e cloruro di mercurio, $CrK^2O^4,2HgCl^2$. — Si forma mescendo i due componenti in proporzioni equivalenti, ed aggiungendo dell'acido cloridrico per disciogliere il precipitato che si formò dapprincipio. È in cristallini rossigni, che si sciolgono in giallo nell'acqua.

Un altro composto si ottiene dalla formola $CrK^2O^4,CrO^3,HgCl^2$ in cristalli rossi spiculati quando si mesce del bicromato di potassa col cloruro mercurico in proporzioni equivalenti, e lasciando che il liquido si concentri evaporando all'aria.

Cromato di potassa e cianuro di mercurio, $2CrK^2O^4,3HgCy^2$. — Si svapora una soluzione di 1 p. di cromato neutro di potassa con 3 p. di cianuro di mercurio; il doppio sale cristallizza in lamine di un giallo chiaro.

Tricromato di potassa, $CrK^2O^4,2CrO^3=K^2Cr^3O^{10}$. — Si prepara scaldando a 60° c. una soluzione concentrata di bicromato potassico a cui si aggiunse dell'acido nitrico di concentrazione comune. È in prismi di colore rosso cupo e di splendore perlaceo. Hanno il peso specifico di 3,631; esposti all'aria anneriscono; si fondono tra 145 e 150° c. Sono solubili nell'acqua e nell'alcole, e non contengono acqua combinata.

Cromati di soda. — Somigliano ai cromati corrispondenti di potassa.

Il *cromato neutro*, $CrNa^2O^4$, si prepara come quello di potassa, oppure, secondo il Johnson, saturando una soluzione di bicromato di potassa con carbonato di soda, e ponendo a cristallizzare a 0°. Dapprima cristallizza quello di potassa, indi quello di soda, che a 0° forma dei grossi cristalli della formola $CrNa^2O^4,10H^2O$, isomorfi col solfato di soda contenente la detta quantità di acqua. È deliquescente con rapidità all'aria; posto sulla palma della mano si liquefà; svaporando la soluzione a 30° c., si depone in cristalli anidri. Solubilissimo nell'acqua, si scioglie scarsamente nell'alcole; quando è immerso già cristallizzato nel secondo liquido diventa opaco, perchè gli cede l'acqua di cristallizzazione.

Bicromato di soda, $CrNa^2O^4,CrO^3$. — Solubilissimo. Cristallizza per evaporazione in prismi esagonali, sottili, di un rosso giacinto.

Cromato di cloruro di sodio. — Può essere ottenuto come il corrispondente di potassio.

Cromati di ammoniaca. — Il *cromato neutro*, $Cr(AzH^4)^2O^4$, si prepara facendo svaporare una soluzione di acido cromico saturata con ammoniaca in esuberanza, ovvero decomponendo il cromato di bario con solfato di ammoniaca; oppure (Hirtel) aggiungendo gradatamente dell'ammoniaca fino ad eccedenza all'acido clorocromico in soluzione e svaporando a 60° c. Il cromato di ammoniaca che cristallizza pel primo, può essere purificato ricristallizzandolo.

È in aghi di un giallo cedrino, di reazione alcalina, solubilissimi nell'acqua, inalterabili all'aria, di reazione alcalina e sapore pungente. Scaldandolo si converte in ossido verde con isviluppo di luce e di calore.

Il *bicromato*, $Cr(AzH^4)^2O^4,CrO^3$, si prepara facendo una soluzione di acido cromico, dividendola in due parti, saturandone giustamente una coll'ammoniaca e l'altra aggiungendola dopo, poi svaporando sotto campana con acido solforico. È in cristalli di colore arancio, inalterabili all'aria; altri dicono in grossi cristalli di un rosso granato. Quando si scal-

dano fino ad accendersi in un punto, continuano ad abbruciare, lasciando a residuo del sesquiossido verde molto voluminoso.

Cromato sopracido di ammoniaca, $Cr(AzH^4)^2O^4$, $5CrO^3,10H^2O$. — Sale di un giallo bruno, molto efflorescente, che si ottiene in cristalli male definiti quando si evapora una soluzione di acido cromico saturata in parte coll'ammoniaca (Rammelsberg).

Cromammato di ammoniaca,

$$2AzH^3 + CrO^3 = \left.\begin{matrix}(AzH^3,CrO^2)'' \\ AzH^4\end{matrix}\right\} O.$$

Sale analogo al solfammato di ammonio, che Darby conseguì saturando l'acido cromico parzialmente coll'ammoniaca e svaporando fino a cristallizzazione.

Cromato di cloruro di ammonio, AzH^4Cl,CrO^3. — Péligot l'ottenne in cristalli aventi la stessa forma ed aspetto del sale corrispondente di potassio, ma molto più solubile nell'acqua, col mescere dell'ossicloruro di cromo ad una soluzione concentrata di sale ammoniaco.

Cromati di bario. — Il *cromato neutro*, $CrBaO^4$, si prepara versando una soluzione di cromato di potassa in altra di cloruro di bario o nell'acqua di barita. È insolubile nell'acqua, ma vi si scioglie in rosso qualora s'inacidisca con uno degli acidi nitrico, cloridrico, o con eccesso di acido cromico; ma è riprecipitato dall'ammoniaca. È decomposto dai solfati e carbonati alcalini a temperatura ordinaria, ma più facilmente a caldo. Si usa come materia colorante col nome di *giallo oltramarino*.

Il *bicromato baritico*, $CrBaO^4,CrO^3$, si forma allorquando, avendo fatto sciogliere del cromato neutro nell'acido cromico, si diluisce con acqua. Si depone cromato neutro in parte, mentre il restante, sciolto nell'acido cromico, si ottiene per evaporazione in cristalli stellati, di un giallo bruno, corrispondenti alla formola $CrBaO^4,CrO^3,2H^2O$, solubili lentamente nell'acqua, con separazione di cromato neutro.

Cromati di stronziana. — Il *cromato neutro* si ottiene per via di doppia decomposizione con un sale di stronziana solubile ed il cromato di potassa. È una polvere di colore giallo chiaro, solubile negli acidi cloridrico, nitrico e cromico, meno insolubile nell'acqua che non sia il corrispondente cromato di barita.

Il *bicromato* somiglia a quello di barita.

Cromati di calce. — Il *cromato neutro di calce*, $CrCaO^4$, si forma allorquando si fa sciogliere del carbonato di calce in una soluzione acquosa di acido cromico, ovvero allorchè si mescolano insieme soluzioni concentrate di cloruro di calcio e di cromato neutro di potassa.

Precipitato giallo, discretamente solubile nell'acqua, insolubile nell'alcole; scaldandolo perde acqua a 200° c., dopo di che diventa più penosamente solubile nell'acqua. Il cromato anidro si usa come materia colorante.

Il *bicromato* si ottiene facendo sciogliere del cromato neutro nell'acido cromico e poi svaporando; si depone in cristalli rossi e deliquescenti, della formola $CrCaO^4,CrO^3,3H^2O$; altri dicono che è in pagliuole setacee di un giallo bruno.

Cromato doppio di calce e potassa, CrK^2O^4, $CrCaO^4$ + acq. — Si satura il bicromato di potassa con idrato di calce, e il doppio sale si depone in cristalli minuti di colore giallo cedrino.

Cromati di magnesia. — Il *cromato neutro*, $CrMgO^4 + 7H^2O$, si prepara facendo sciogliere della magnesia nell'acido cromico fino a saturazione. Cristallizza in prismi esagonali, voluminosi, di un giallo di topazio (altri dicono di un giallo cedrino), che per la grossezza talvolta paiono di colore giacintino. Contengono 7 molecole di acqua e sono isomorfi col solfato di magnesia. Hanno un peso specifico di 1,66 a 15° c.

Il *doppio cromato di magnesia e di ammoniaca*, $CrMgO^4,Cr(AzH^4)^2O^4 + 6H^2O$, è isomorfo col solfato corrispondente di magnesia e di ammoniaca.

Cromato di alluminio. — Precipitato giallo insolubile.

Cromato di glucinio. — È insolubile e giallo. Con acido cromico in eccedenza forma una soluzione gialla che si dissecca in massa gialla, non cristallizzabile. Trattato con acido solforico, pare che dia nascimento ad un doppio sale dei due acidi.

Cromato d'ittrio. — Sale solubile che cristallizza in piccoli prismi di colore giallo.

Cromato di litio, $CrLi^2O^4$. — Cristallizza in prismi rombici obliqui, di un giallo aranciato, facilmente solubili nell'acqua.

Cromati di cerio, $CrCe^2O^4$. — Si preparano facendo agire l'acido cromico sul carbonato di cerio: si depone una polvere gialla che è il *cromato neutro;* dal liquido poi, posto a svaporare dopo averlo feltrato, cristallizza il *bicromato* in prismi di colore rosso, solubili nell'acqua.

Cromati di ferro. — Il *cromato ferroso* non è conosciuto, nè neutro nè acido, dacchè ogniqualvolta si pone dell'ossido ferroso in contatto coll'acido cromico, questo si riduce parzialmente e trasforma il protossido di ferro in sesquiossido.

Il *cromato ferrico neutro* $Fe^2O^3,3CrO^3$ è pure ignoto. Si ottiene invece un cromato con eccedenza di acido, $Fe^2O^3,4CrO^4$, allorquando si fa agire dell'idrato ferrico umido in soluzione acquosa di acido cromico. Si forma una soluzione bruna, la quale non s'intorbida nè per diluzione nè per bollitura, e che, posta a svaporare, fornisce un residuo di aspetto resinoso, solubile nell'acqua e nell'alcole. Si conosce anche un *cromato basico;* polvere bruna, che l'acqua decompone in ossido ferrico ed in acido cromico.

Digitized by Google

Cromati di manganese. — Il *cromato neutro di protossido di manganese*, $CrMnO^4$, è un sale solubilissimo, il quale si decompone quando se ne protrae a lungo l'evaporazione, deponendosi del sesquiossido di manganese.

Un *cromato manganoso basico*,

$$CrMnO^4,MnO,2H^2O,$$

fu ottenuto da Warrington mescolando una soluzione di solfato manganoso con altra di cromato neutro di potassa. Si depone a poco a poco in crosta cristallina di un bruno di cioccolatte trasparente, solubile in giallo arancione negli acidi solforico e nitrico diluiti. Fairrie avrebbe osservato che contiene del sesquiossido di cromo. L'acido cloridrico fattovi agire sopra svolge del cloro.

Freese esaminò il cromato basico di manganese ottenuto col solfato di manganese ed il cromato di potassa sciolto ed a caldo: è un precipitato nero, voluminoso e cristallino. Lo considerò come un sale bibasico, secondo la formola $CrMnO^4,MnO,2H^2O$. Scaldandolo perde H^2O a 180°, e la rimanente molecola dell'acqua a 300°.

Fairrie ottenne pure un *cromato manganico* con sesquiossido di cromo $3(Mn^2O^3,CrO^3),Cr^2O^3,6H^2O$ che si forma in precipitato quando si fa mescolanza del sesquicloruro di manganese col cromato neutro di potassa.

Cromati di cromo. — Sono quegli ossidi bruni del cromo, i quali sono ingenerati da qualche riduttore sull'acido cromico, oppure mescolando allume di cromo col cromato neutro di potassa. Di essi si discorre trattando dei composti ossidati del cromo (*vedi* CROMO [COMPOSTI OSSIGENATI DEL], *chim. gen.*).

Cromati di bismuto. — Quando ad una soluzione di nitrato di bismuto si aggiunge una soluzione concentrata moderatamente di bicromato di potassa, purchè questo sia in lieve eccedenza, si forma un precipitato fioccoso, del giallo del tuorlo d'uovo, il quale si addensa e diventa cristallino. Gli è attribuita la formola $3Bi^2O^3,2CrO^3$. È insolubile nell'acqua; può essere disseccato senza che si scomponga tra 100 e 125°; calcinandolo piglia un colore verde, che conserva eziandio nel raffreddare. È solubile nell'acido nitrico o nell'acido cloridrico formando soluzioni gialle, le quali si fanno torbide allorchè sono diluite con acqua, perchè depongono del nitrato basico o dell'ossicloruro di bismuto. Qualora poi si tratti con iscarsa misura di acido, lascia indisciolto un sale acido, formato da $Bi^2O^3,2CrO^3$, che può essere anche ottenuto quando si precipiti una soluzione di bicromato di potassa con una soluzione di bismuto lievemente acida (Löwe). Ma, stando al Pearson, in tal caso il composto che s'ingenera corrisponde alla formola Bi^2O^3,CrO^3; è perfettamente insolubile nell'acqua, tanto da potersi valere della reazione per la determinazione quantitativa del bismuto.

Cromati di stagno. — Il *cromato stannoso* si ottiene in forma di fiocchi voluminosi, di un giallo bruno, allorquando si versa del protocloruro di potassa, e operando in modo che il cromato rimanga in eccesso. Se, per lo contrario, si fa cadere il cromato nel pentacloruro, allora succede una riduzione parziale, e s'ingenera un precipitato bianco-verde. Quando si calcina il cromato stannoso, acquista un bel violaceo, onde si adopera per la pittura sulla porcellana.

Si conosce ancora un *cromato stannico* $Sn(CrO^4)^2$, che si forma tra il percloruro di stagno ed il cromato di potassa. È una polvere insolubile, di un bello cedrino, che, qualora sia seccata al calore, passa al giallo-bruno e diventa pellucida, e che passa al viola col mezzo della calcinazione.

Cromati di cadmio. — Quando si satura l'acido cromico in soluzione col carbonato di cadmio si riesce ad un *cromato basico di cadmio*, il quale rimane in soluzione, e che non si potè avere cristallizzato. Mescolando poi due soluzioni bollenti, una di cromato di potassa e l'altra di solfato di cadmio, si ha una polvere cristallina, di un giallo aranciato, la cui formola è $2CrCdO^4,3CdO,8H^2O$. Se disciolgasi questo precipitato nell'ammoniaca e si aggiunga dell'alcole, si ottiene una polvere cristallina e gialla, composta di $CrCdO^4,4AzH^3,3H^2O$, decomponibile dall'acqua, e che perde l'ammoniaca stando esposta all'aria.

Se alla soluzione ammoniacale non si aggiunge dell'alcole, il detto sale può cristallizzare in piramidi di sei faccie, trasparenti, di un giallo chiaro, che si decompone all'aria o quando s'immerga nell'acqua pura.

Al Freese risultò, col mezzo delle analisi, che il sale basico di cadmio sarebbe bibasico, secondo la formola $CrCdO^4,CdO,H^2O$, mentre, dalle loro analisi, Malaguti e Sarzeaud gli attribuirono la composizione $2CrCdO^4 + 3CdO + 8H^2O$. Scaldandolo perde l'acqua combinata verso 260°. Se il cromato di potassa adoperato a prepararlo non è in grande esuberanza, il precipitato contiene dell'acido solforico in sostituzione parziale dell'acido cromico.

Cromati di zinco. — Il *cromato neutro*, $CrZnO^4$, $7H^2O$, si prepara sciogliendo del carbonato di zinco nell'acido cromico. Ponendo a svaporare la soluzione si ha in cristalli che sono isomorfi con quelli del solfato dello stesso metallo, e che scaldati perdono tutta l'acqua combinata.

Quando si fa bollire il cromato neutro con carbonato di zinco in eccedenza (altri vogliono che l'eccedenza sia pel cromato) si riesce al *cromato basico* $CrZnO^4,3ZnO,5H^2O$; polvere gialla e cristallina che si depone dal liquido. Se poi si bolle questo cromato

basico con acido cromico, fino a che se ne disciolga, in allora si riesce ad un *cromato di zinco acido* $2CrZnO^4,CrO^3$; sale solubile e non cristallizzabile.

Freese, che riesaminò i cromati di zinco, descrive il cromato neutro come un salé deliquescente ed incristallizzabile, la cui soluzione si scompone, svaporandola, in sale incristallizzabile che rimane indisciolto. Il cromato neutro cristallizzato, che fu descritto da Kopp, sarebbe solfato di zinco tinto dal cromato.

Quando si scioglia il cromato basico di zinco nell'ammoniaca caustica replicatamente, si formano dei cristallini cubici, di color giallo, contenenti $CrZnO^4$, $2AzH^3,5H^2O$. Se poi si tratta il cromato acido di zinco con ammoniaca caustica in grande eccedenza, e gli si aggiunge dell'alcole a poco a poco, si ha un precipitato copioso, giallo, in cristallini uniti a foglie di felce e della formola:

$$(4AzH^4O)CrO^3+2(ZnO)CrO^3+7H^2O,$$

decomponibili dall'acqua, che ne precipita un sale basico insolubile (Malaguti e Sarzeaud).

Rieler ottenne il cromato $CrZnO^4,3AzH^3,3H^2O$ collo sciogliere nell'ammoniaca il cromato basico di zinco, preparato dalla precipitazione di 3 equiv. di solfato di zinco, 1 equiv. di cromato di potassa ed alcole aggiunto in modo che la diffusione si compisse lentamente. Il precipitato fu ridisciolto nell'ammoniaca con cloruro di ammonio; riprecipitato con alcole; sciolto di nuovo, ed a caldo, nell'ammoniaca. Nel raffreddare, col tempo si depose il nuovo sale in tavole quadratiche, efflorescenti, che perdevano ammoniaca all'aria, e si decomponevano coll'acqua formando un precipitato voluminoso.

Un *doppio cromato di zinco e potassio basico* si forma (stando al Freese) quando si aggiunga a poco a poco del solfato di zinco ad una soluzione bollente di cromato neutro di potassa. Si ha un precipitato che comincia a colorare di rosso arancio il liquido: crescendo la proporzione del solfato di zinco, il precipitato rimane stabile e gelatinoso, e lavato con acqua bollente fino ad esaurimento, corrisponde alla formola $ZnKCrO^7,+3H^2O$(?). Scaldato a 270° perde l'acqua combinata, che ripiglia lentamente nell'aria umida.

Freese avendo ripigliato lo studio del cromato di potassa e zinco, trovò che il composto giallo insolubile, ingenerato tra il solfato di zinco e il cromato di potassa, o per la bollitura dell'ossido di zinco col bicromato di potassa, contiene $CrK^2O^4,2CrZnO^4+$ $+2ZnO+3H^2O$. L'acqua bollente lo decompone, ma solo in parte in $CrK^2O^4,CrO^3+CrZnO^4,3ZnO+$ $+3H^2O$; ossia fornisce del cromato di zinco tetrabasico, le cui tre molecole di acqua si dissipano verso 210°, ma il sale così privato di acqua la ricupera stando in atmosfera umida. Il simile fanno gli altri cromati che diventano anidri ad alta temperatura. La soluzione da cui si depose il cromato di zinco tetrabasico può, per evaporazione, fornire del cromato di potassa e zinco, in forma di un precipitato cristallino, d'onde si vede che nello scomporlo ne sciolse anche una parte d'inalterato.

Un *cromato doppio di potassa e zinco* fu ottenuto dal Wöhler versando una soluzione di solfato di zinco in altra di cromato neutro di potassa. Piglia nascimento un precipitato fioccoso, di un giallo arranciato, il quale a poco a poco si fa cristallino e schiarisce di colore. Il liquido rimane colorato di giallo, quando anche si aggiunga del solfato di zinco in grande esuberanza. Tale precipitato è il cromato doppio di potassa e zinco, lievemente solubile nell'acqua fredda, che colora di giallo quando il solvente è in copia maggiore. Trattato coll'acqua bollente vi si discioglie in giallo più intenso, lasciando indisciolto un sale basico, di un giallo leggiero. Qualora si esponga alla calcinazione fornisce un residuo bruno, d'onde l'acqua discioglie del cromato neutro di potassa, mentre rimane una combinazione di sesquiossido di cromo coll'ossido di zinco.

Cromati di cobalto. — Il *cromato neutro* non fu ottenuto fino ad ora. Il *bicromato* non cristallizza.

Allorquando si tratta una soluzione di un sale di cobalto, a temperatura dell'ebollizione, col cromato neutro di potassa, si forma un precipitato grigio, la cui formola è $CrCoO^4,2CoO,4H^2O$, il quale si ossida allorquando si lava in contatto dell'aria, e che ridisciolto con ammoniaca fornisce dei cromati ammonio-cobaltici. Freese gli attribuisce la formola $CrCoO^4,CoO+2H^2O$: perde metà dell'acqua a 200°; l'altra metà a 300°.

Cromati di niccolo. — L'acido cromico discioglie l'idrato ed il carbonato di niccolo, e dà nascimento al *cromato neutro* $CrNiO^4$, sale deliquescente, cristallizzabile con difficoltà in cristalli di colore rosso. Può aversi anche un *cromato acido*.

Può ottenersi anche un *cromato basico* quando si tratta il cromato neutro con alcali, o, meglio ancora, mescolando soluzioni bollenti di due molecole di solfato di niccolo con una molecola di cromato di potassa. È un precipitato giallo bruno, avente per formola $CrNiO^4,3NiO,6H^2O$.

Schimdt ottenne da una molecola di solfato di niccolo e due molecole di cromato di potassa il sale $5NiO,2CrO^3,12H^2O$; con quattro molecole di solfato ed una di cromato l'altro sale $2NiO,CrO^3,6H^2O$.

Il cromato basico di niccolo avrebbe, stando al Freese, la formola $CrNiO^4,2NiO+3H^2O$: scaldato a 190° perde 1 $^1/_2$ molecole d'acqua; l'altra a 300°.

Trattando il cromato di niccolo coll'ammoniaca caustica si ottiene una polvere cristallina di un colore giallo verdognolo, decomponibile dall'acqua, che perde l'ammoniaca stando all'aria, e che ha per formola $CrNiO^4,6AzH^3,4H^2O$.

Digitized by Google

Schmidt lo preparò con una corrente di gas ammoniaco in poltiglia di cromato basico di niccolo e di ammoniaca liquida fino a scomparsa del colore bruno; il composto niccolo-ammoniacale si depone in polvere cristallina di un giallo verdognolo. Può aversi in cristalli più grossi, coprendo con alcole, la soluzione ammoniacale del cromato basico. Non vi riscontrò acqua combinata.

Cromati di rame. — Il *cromato neutro*,

$$CrCuO^4,5H^2O,$$

si ottiene collo sciogliere idrato di ossido di rame, o carbonato dello stesso metallo nell'acido cromico; è isomorfo col solfato di rame, contenente lo stesso numero di molecole di acqua di cristallizzazione.

Dröge osservò che, qualora si stemperi dell'idrato ramico impuro nell'acido cromico, si forma una soluzione bruna, la quale depone una polvere dello stesso colore, che si crede possa essere un cromato che sarebbe quadribasico. La soluzione feltrata per amianto, e svaporata insieme con acido solforico, fornisce, dopo un certo tempo, dei cristalli verdi e duri, nei quali, stando al Kopp, una parte dell'acido solforico sarebbe surrogata equivalentemente dell'acido cromico. L'acqua madre decantata è libera dall'acido solforico, e fornisce per evaporazione *bicromato di rame*, $CrCuO^4,CrO^3+2H^2O$, in cristalli di un nero bruno, deliquescenti, solubili nell'alcole e nell'ammoniaca, che in soluzione acquosa e bollente depongono un sale insolubile e bruno; perdono acqua a 100°, e calcinati al rosso rimangono interamente decomposti.

Il cromato quadriramico $3CuO,CrCuO^4$ fu pure ottenuto da Malaguti e Sarzeaud in forma di un precipitato bruno di cioccolatte, con 5 at. di acqua in combinazione, allorchè si mesce una soluzione bollente di cromato neutro di potassa con altra di solfato di rame.

Freese (1870) attribuì altra formola al cromato tetrabasico di rame, in quanto che sarebbe triramico (come già ebbe a notare eziandio il Persoz) e con due atomi di acqua $2CuO,CrCuO^4,2H^2O$. Lo ottenne o colle soluzioni bollenti di solfato di rame e cromato di potassa, adoperando questo in eccesso, perchè senza ciò nel precipitato si avrebbe parte dell'acido cromico sostituito dal solforico; o neutralizzando l'acido cromico col carbonato di rame, come fece Dröge; ovvero saturando coll'idrato di rame il bicromato di potassa, indi lisciviando il precipitato con acqua bollente. Il cromato triramico scaldato a 260° perde l'acqua combinata; da esso Persoz ottenne il suo cromito di rame.

Allorquando si fa disciogliere questo cromato basico nell'ammoniaca caustica, e si aggiunge a poco a poco dell'alcole alla soluzione, si depone un cromato ramico ammoniacale, avente la formola

$$CrCuO^4,2CuO,H^2O,5AzH^3 = 2(CuO)CrO^3 + CuO,H^2O + 5AzH^3.$$

Si può eziandio ottenerlo facendo passare del gas ammoniaco nell'acqua in cui si tenga il cromato basico di rame in sospensione, e indi raffreddando il liquido a 0°. Cristallizza in prismi di un verde cupo, è decomponibile dall'acqua sola in cromato basico di rame ed in un sale cuproammoniacale, che tinge di verde smeraldo il solvente; lasciato all'aria perde a poco a poco l'ammoniaca.

Cromato di rame e di potassio. — È il precipitato che si forma tra l'idrato di rame precipitato di recente quando sia digerito col bicromato di potassa, e che l'acqua bollente decompone in cromato triramico (Freese) ed in bicromato di potassa. Piglia piglia ancora nascimento mescendo solfato di rame con bicromato di potassa, ed aggiungendo a poco a poco della potassa caustica; ovvero tra le soluzioni fredde del solfato di rame e del cromato neutro di potassa. È una polvere bianca, formata di tavole microscopiche, esagonali, trasparenti, quasi insolubili nell'acqua fredda, solubili in verde nell'ammoniaca o carbonato di essa. La quale soluzione, se fatta a caldo, depone nel raffreddare de' prismi verdi, molto splendenti. La sua composizione corrisponde alla formola $(CrK^2O^4,CrO^3) + CuO,CrCuO^4 + 2C^2O$. Altri chimici vi ammettono $3H^2O$.

Il cromato triramico fu adoperato da Otto per dosare il solfo nelle analisi organiche, facendolo bruciare, insieme col cromato, entro canna di vetro. Scalda poco la parte anteriore della canna, e fa procedere con lentezza l'operazione; la canna deve essere larga, acciò il cromato non sia spinto fuori dai gas che si vanno ingenerando. Tutto il solfo rimane col residuo fisso in istato di solfato; per cui tratta questo con acido cloridrico; aggiunge alcole per ridurre l'acido cromico non decomposto; feltra e precipita con cloruro di bario l'acido solforico esistente nel liquido. È un processo che l'Otto dice preferibile a quello in cui si ossida il solfo col nitro o carbonato di soda, perchè la materia organica rimane combusta per intero, nè si deve temere che il vetro rimanga intaccato e si trovi silice disciolta, come allorquando si usa il carbonato alcalino. Inoltre è molto spedito.

Cromati di piombo. — Il *cromato neutro*, $CrPbO^4$, si trova in istato nativo, in cristalli translucidi, di colore giallo, con varie cadenze all'arancio, al rosso e fino al rosso giacintino. I mineralogi gli danno il nome di *crocoisite* e di *piombo rosso*.

Si prepara mescolando soluzioni diluite di un sale neutro di piombo e di cromato neutro o di bicromato di potassa. Qualora le soluzioni fossero concentrate, si avrebbe di un giallo arancione. Si può

Digitized by Google

anche ottenere coll'acido cromico e il solfato od il cloruro di piombo. La temperatura influisce eziandio sul tono del suo giallo. È insolubile nell'acqua, lievemente solubile nell'acido nitrico, compiutamente nella potassa caustica. Trattato con una mescolanza di acido cloridrico e di alcole fornisce del cloruro di piombo e del cloruro di cromo. Calcinato in corrente d'idrogeno perde il 12 per 100 del peso del suo ossigeno, e si riduce in ossido di cromo e piombo metallico; se poi vi si conduce sopra una corrente di ossigeno, non ripiglia di questo che il 7 per 100. Posto al calore si fonde facilmente, senza che soggiaccia a decomposizione, e si rassoda in una massa bruna, raggiata, riducibile in una polvere di un giallo scuro lievemente igroscopica. Al rosso rovente perde ossigeno e si converte in cromato basico di piombo ed in sesquiossido di cromo.

Si adopera nell'analisi organica (vedi nel vol. II di quest'Opera), si usa nella pittura e nella tintura come materia colorante (*vedi* CROMO [COMPOSTI INDUSTRIALI DEL], *chim. tecn.*).

Oltre al cromato neutro, si ha un *cromato basico di piombo* $CrPbO^4,PbO$, noto nelle arti col nome di *rosso di piombo*. Si prepara o facendo digerire con potassa caustica il cromato neutro, od anche con ossido di piombo in polvere fina, o facendolo bollire con idrato di piombo precipitato di recente, od anche gettandolo a porzioni nel nitro fuso a rovente, con che una parte dell'acido cromico si trasporta sulla potassa del nitro, onde il cromato di piombo rimane basico.

Può aversi anche in cristallini rossi, allorquando si espone all'azione regolata dell'acido carbonico una soluzione di ossido e di cromato neutro di piombo fatta nella potassa caustica.

È di un colore arancione vivo o di un bel rosso, conforme alla maniera con che sia stato preparato. È molto usato come materia colorante, e sarà detto in altro luogo dei modi con che si ottiene pei bisogni industriali (*vedi* CROMO [COMPOSTI INDUSTRIALI DEL], *chim. tecn.*).

Si conoscono anche un *cromato sesquipiombico*, $PbO,2CrPbO^4$, minerale che fu trovato negli Urali, e ch'ebbe nome di *melanocroite*, ed un *cromato di piombo e rame*, che è la *Vauquelinite*, minerale che spesso è associato coll'altro, e che si riscontra in parecchi luoghi.

Cromati di tallio. — Se ne conoscono tre. Il *cromato neutro*, $CrTl^2O^4$, che si forma per doppia decomposizione tra il cromato neutro di potassa ed un sale solubile di protossido di tallio. È un precipitato di un colore giallo pallido, che somiglia per molti lati al corrispondente cromato di piombo.

Il *bicromato di tallio*, $CrTl^2O^4,CrO^3$, si produce allorquando si fa disciogliere del cromato neutro di tallio nell'acido solforico diluito, operando per ebollizione. La soluzione nel raffreddare lo depone in cristallini microscopici di un bel rosso aranciato. È un sale anidro.

Il *tricromato di tallio*, $CrTl^2O^4,2CrO^3$, è un sale di un rosso più vivace che non sia il bicromato, e si ottiene facendo bollire il cromato neutro con acido solforico meno diluito di quando si prepara il bicromato. Si depone per raffreddamento dalla soluzione bollente in cristallini microscopici, solubili, stando al Crookes, in 2814 p. d'acqua a 15° od in 438,7 di acqua in ebollizione.

Cromati di mercurio. — Si hanno cromati del protossido di mercurio od ossido mercuroso, e del biossido od ossido mercurico.

Il *cromato mercuroso neutro*, $CrHg^2O^4$, si ottiene facendo bollire il cromato basico (che or ora descriveremo) con un poco di acido nitrico diluito, ovvero il doppio sale di cromato di potassa e cianuro di mercurio col nitrato mercuroso. Freese lo preparò colla precipitazione del bicromato di potassa mediante il nitrato mercuroso, adoperato in eccesso. È una polvere cristallina di un rosso splendente, che può essere lavata senza che perda dell'acido cromico quando fu conseguita coll'ultimo processo (Freese), ma che se ne impoverisce per mezzo dei lavacri se ottenuta col primo.

Cromato basico mercuroso, $Hg^2O,CrHg^2O^4$. — È una polvere di un colore rosso di mattoni, che si forma quando si mesce una soluzione di cromato di potassa con altra di nitrato mercuroso. Scaldandolo svolge ossigeno e vapore di mercurio, e fornisce come residuo in bella polvere verde del sesquiossido di cromo.

Cromato neutro mercurico, $CrHgO^4$. — Si consegue bagnando con acqua parti uguali di acido cromico cristallizzato e di ossido rosso di mercurio, scaldando ed evaporando il liquido finchè l'ossido metallico sia scomparso, ed in suo cambio appaiano cristalli del cromato. Dall'acqua madre se ne ritrae una nuova proporzione allorchè si fa concentrare.

Cristallizza in prismi rombici di colore granata cupo, che per iscaldamento si fanno più scuri. Sono decomposti dall'acqua, parzialmente a freddo e compiutamente a caldo, che li sdoppia in acido cromico libero ed in cromato trimercurico. Si sciolgono nell'acido cloridrico, e dalla soluzione la potassa precipita dell'ossido giallo di mercurio. Coll'acido nitrico concentrato a freddo si convertono in un composto amorfo di colore giallo, buona parte del quale si discioglie; quando l'acido nitrico è meno concentrato ma gli si mesce dell'acido solforico, si produce il detto composto, tranne che se ne scioglie molto meno.

Cromato trimercurico, $CrHgO^4,2HgO$. — Sarebbe, stando al Freese, il solo cromato basico di ossido mercurico il quale si ottenga nelle varie rea-

Digitized by Google

zioni d'onde l'acido cromico si unisce ad una proporzione dell'ossido superiore a quella che è contenuta nel cromato neutro. Tuttavolta noi esporremo non solo quanto fu detto sopra esso cromato trimercurico, ma eziandio sopra altri cromati basici dello stesso metallo.

Il cromato trimercurico precipita in forma di materia polverosa allorchè si versa del nitrato mercurico in soluzione di bicromato di potassa, o quando si fa bollire dell'ossido giallo di mercurio col cromato neutro del detto alcali. S'ingenera eziandio con un altro cromato meno basico, allorchè si tratta col carbonato di soda l'acqua madre del cromato neutro. È amorfo, insolubile, di un rosso di mattoni cupo. Quando si fa bollire il cromato tribasico con liscivia di soda, si ha una polvere gialla e pesante, amorfa, cui si attribuì la composizione $2CrHgO^4,5HgO$, e che si produrrebbe eziandio facendo bollire dell'ossido di mercurio, precipitato di recente, con bicromato di potassa, finchè appaia una polvere rossa di mattoni, lavandola più volte per decantazione e digerendola a caldo con acido nitrico di media concentrazione. Questo cromato è solubile nell'acido nitrico concentrato, ma solo allorquando fu precipitato di recente; coll'acido solforico concentrato e caldo ingenera del solfato bianco di mercurio; non è solubile nell'acido cloridrico (Geuther).

Un *cromato tetramercurico*, $CrHgO^4,3HgO$, si forma per la bollitura prolungata del cromato trimercurico con acqua, ovvero anche facendo bollire per un tempo protratto dell'ossido rosso di mercurio con bicromato di potassa. È una polvere bruna, o di un viola cupo, insolubile nell'acqua.

Prodotti tra il cromato di potassa ed il cloruro od il cianuro di mercurio. — Tra il bicromato ed il cromato neutro di potassa ed il bicloruro od il cianuro di mercurio succede e talora non succede doppia decomposizione. Le soluzioni di bicromato di potassa e di bicloruro di mercurio non danno precipitato; ma qualora si concentri per evaporazione una soluzione nell'acqua dei due sali, in equivalenti uguali, se ne ottiene il composto $HgCl^2,CrK^2O^4,CrO^3$, in cristalli romboedrici dritti, terminati dalle piramidi dell'ottaedro romboidale, di un colore giallo vivace.

Darby avrebbe conseguito del cromato trimercurico tra il bicloruro di mercurio ed il cromato neutro di potassa, ed un liquido, dal quale per evaporazione si deposero cristalli rossigni, solubilissimi dal composto $CrK^2O^4,2HgCl^2$.

Tra il cromato di potassa ed il cianuro di mercurio, in quantità equivalenti, non si produce doppia decomposizione, ma si forma un doppio sale, che Poggiale rappresentò con $CrK^2O^4,2HgCy^2$, e Rammelsberg e Darby con $2(CrK^2O^4)+3(HgCy^2)$.

Cromati di argento. — Il *cromato di argento neutro* $CrAg^2O^4$ precipita dalla mescolanza del nitrato d'argento e del cromato di potassa in soluzione, ovvero facendo anche bollire il cromato acido di argento con acqua, fino a tanto che siasi diviso in acido cromico libero, il quale rimane disciolto, ed in cromato neutro, che si depone in cristalli di colore verde alla luce trasmessa, e che sono riducibili in polvere rossa. Si ottiene pur anco per evaporazione in croste di un verde metallico cupo dalla soluzione del bicromato di argento fatta in acqua ammoniacale.

Bicromato di argento, $CrAg^2Cr^4,Ag^2O$. — Piglia nascimento allorquando si tiene immerso dell'argento metallico in soluzione di bicromato di potassa a cui si aggiunse dell'acido solforico, ovvero per doppia decomposizione tra il bicromato di potassa in soluzione inacidita, con nitrato d'argento. È lievemente solubile nell'acqua fredda; nell'acqua calda si discioglie parzialmente, dalla quale si depone nel raffreddare in cristalli prismatici triclini di un rosso di rubino, riducibili in polvere di un rosso di carmino.

Cromato di argento ammoniacale,

$$CrAg^2O^4,4AzH^3.$$

Si fa sciogliere a caldo dal cromato di argento neutro nell'ammoniaca liquida, ed il nuovo sale si depone per raffreddamento in prismi quadrangolari di colore giallo, isomorfi coi sali corrispondenti di solfato e seleniato di argento ammoniacali. Esponendolo all'aria perde l'ammoniaca.

Bicromato di argento con cianuro di mercurio, $CrAg^2O^4,CrO^3,HgCy^2$. — Allorchè si tratta col nitrato d'argento il sale doppio di cromato di potassa e di cianuro di mercurio, si ha un precipitato che è solubile nell'acido nitrico, d'onde poi cristallizza in begli aghi rossi il composto di bicromato d'argento col cianuro di mercurio.

Cromati di molibdeno. — Sembra che il *cromato di protossido di molibdeno* non sussista. Allorquando si versa una soluzione di cromato di potassa in altra di protocloruro di molibdeno, ne precipita un cromato basico di biossido di molibdeno, e si forma del cloruro di cromo, solubile in verde nel liquido.

Il *cromato neutro di biossido*, $\overset{\text{IV}}{Mb}(CrO^4)^2$ si discioglie nell'acqua, colorandola di giallo chiaro, e la soluzione lo fornisce per evaporazione in pagliuole bianche e cristalline, e lievemente giallognole, od in aghetti efflorescenti: quando è secco risulta compiutamente scolorato.

Si conosce ancora un *cromato acido*, di colore bruno, amorfo, solubile nell'acqua senza che si alteri.

Quando si versa ammoniaca nell'uno o nell'altro dei due sali precedenti, ne precipita un *cromato basico*, in massa fioccosa, di un grigio giallognolo, insolubile nell'acqua.

Si ha pure il *cromato di acido molibdico*, MbO^3,CrO^3, la cui composizione non fu peranco definita. Si forma per via di ebollizione fra i due acidi; il liquido si colora di giallo; aggiungendo acido molibdico in esuberanza, ne nasce un composto gelatiniforme, giallo ed opaco. Feltrando la soluzione ed evaporandola rimane un cromato di acido molibdico coll'aspetto di vernice bruna, trasparente ed incristallizzabile. Ripigliandolo coll'acqua si scompone in un prodotto bruno e solubile, ed in una polvere gialla, meno solubile, ma che pure si discioglie a lungo andare.

Cromati di vanadio. — L'idrato di ossido vanadico si discioglie nella soluzione acquosa di acido cromico, e se ne ha un liquido di un colore giallo bruno, il quale fornisce per evaporazione una materia con aspetto di vernice bruna e splendente, solubile parzialmente ed in giallo nell'acqua.

Cromati di urano. — Allorquando si tratta il protocloruro di urano con cromato di potassa, ambedue in soluzione, ne nasce un precipitato di un giallo bruno, il quale è un misto di perossido e di protossido di urano in combinazione coll'acido cromico. Trattandolo colla potassa, ne è tolto l'acido cromico, e rimane un residuo rosso.

Il *cromato di sesquiossido di urano*, Ur^2O^3,CrO^3, si forma tra il carbonato di sesquiossido di urano e l'acido cromico, ed è in soluzione gialla, che svaporando depone cristalli di colore rosso di fuoco, decomponibile parzialmente quando si fa fondere a blando calore. Tra il nitrato cromico ed il cromato neutro di potassa si ottiene un precipitato di colore ocraceo.

CROMITI (*chim. gen.*). — Nome di quei composti nei quali il sesquiossido di cromo sia combinato con un altro ossido metallico, fungendo le veci di acido. Hanno per formola generale $\acute{Me}^2O,Cr^2O^3$ o $\overset{\prime\prime}{Me}O,Cr^2O^3$. Fra di essi è notissimo il cromito di ferro, o ferro cromato dei mineralogi, nel quale Cr^2 è sostituito frequentemente da Al^2 o da Fe^2.

La calce, la magnesia e l'ossido di zinco, quando siano in soluzione con un sale di cromo, sono precipitati dall'ammoniaca in composti di essi col sesquiossido di cromo; mentre non sarebbero precipitabili qualora non coesistessero con un sale di cromo. Una soluzione di cloruro di calcio mescolata con altra di allume di cromo, allorchè si satura con ammoniaca, fornisce un precipitato verde di $2CaO+$ $+Cr^2O^3$. Per lo contrario, altri ossidi metallici, che sarebbero precipitabili, col mezzo dell'ammoniaca, quando fossero in soluzione da soli, non precipitano più se associati ad un sale di cromo; tali sono il protossido di manganese ed il sesquiossido di ferro. Tuttavolta, circa all'ultimo, allorchè si trova in proporzione di 80 per 100 con ossido di cromo, rimane precipitato compiutamente.

Persoz, che fece uno studio sui cromiti, li ottenne dalla calcinazione dei cromati metallici, contenenti una base non abbastanza forte per conservare l'acido cromico nella sua piena integrità, e quindi impedirne la riduzione in sesquiossido. Quei cromati allorchè si espongono a temperatura sufficientemente elevata perdono la metà dell'ossigeno, e il sesquiossido ingenerato rimane unito in combinazione definita coll'ossido basico che apparteneva al cromato.

I cromati di protossido di manganese, di ferro, di ossido ferroso-ferrico, degli ossidi di zinco, cadmio, niccolo, cobalto, rame, uranio, cadmio e cerio, allorquando siano calcinati da soli, od associati ad una certa quantità di nitrato della base che vuolsi unire al sesquiossido di cromo, si decompongono costantemente, e l'acido cromico rimane ridotto perfettamente purchè la temperatura arrivi al grado conveniente. Ottenuto per tal modo il composto, deve essere purificato dalle materie estranee, e per quest'effetto si comincia a renderlo in polvere, se fosse troppo coerente, indi si tratta in cassula di porcellana con acido cloridrico concentrato e bollente, e ciò replicate volte, finchè una gocciola del liquido chiaro, svaporata su lamina di platino, non lasci residuo di sostanza fissa. In allora si lascia deporre il precipitato, si decanta l'acido soprastante, indi si fa svanire l'acido cloridrico di cui rimane imbevuta la posatura, valendosi del calore. Sarebbe vano qualora si tentasse di operare per feltrazione, dacchè i cromiti, preparati nel modo descritto, passano attraverso la carta non appena i lavacri abbiano tolto l'acido e le materie saline.

Fra i cromiti ottenuti il Persoz descrisse particolarmente quello di rame.

Cromito ramico, od *ossido cromico-ramico*. — Allorquando si prepara il cromato basico di rame, e indi si calcina a calore forte, esso perde la metà dell'ossigeno e si converte in un residuo, che è una materia polverosa, la quale per l'azione dell'acido cloridrico bollente perde dell'ossido di rame, e si trasforma nel composto CuO,Cr^2O^3, il quale è insolubile ed inattaccabile dall'acido. Ma per riuscire al detto composto fa d'uopo che si operi entro muffola, in cui l'aria si rinnova in corrente continua.

È di un colore nero intenso, amorfo, sommamente suddiviso, di grandissima stabilità a fronte dei reagenti più gagliardi.

Cromito ramoso, Cu^2O,Cr^2O^3. — Quando si procede alla calcinazione del cromato basico di rame, entro crogiuolo coperto, in modo che rimanga impedito l'accesso dell'aria, si riesce ad un prodotto cristallino, di aspetto metallico, e che somiglia davvicino alla galena. Friedel, che ne esaminò i cristalli,

conobbe che appartengono al sistema ottaedrico, in tavole esigue, talune con riflesso rossigno, viste al microscopio; le più sottili verdi per trasparenza.

Pare che questi cromiti ed altri che si ritraggono dagli altri cromati metallici, per la loro somma divisibilità, la forza colorante, e il grado notevole che posseggono d'inalterabilità, siano suscettivi di applicazioni come materie coloranti, tanto nella stampa delle tele, quanto nella tavolozza del pittore, e nella decorazione ceramica. Ignoriamo se dalle esperienze instituite in proposito si venisse a risultati che ne dimostrino l'utile industriale.

Cromito di zinco. — Fu preparato da Ebelmen, calcinando entro muffola una mescolanza di sesquiossido verde di cromo 30 parti, di ossido di zinco 85 p., di acido borico fuso 40 p.

La calcinazione a gagliarda temperatura durò per cinque giorni; l'acido borico si dissipò, ed il cromito di zinco rimase colla forma di ottaedri regolari splendentissimi, di tale durezza da imitare il quarzo.

Cromito di ferro. — È il minerale di cromo che si riscontra in natura più frequentemente. Clouet instituì l'analisi dei ferri cromati derivanti dalle diverse miniere che lo forniscono all'industria per estrarne il cromo, e li riscontrò composti da proporzioni differenti di sesquiossido di cromo e di protossido di ferro, a norma della formola seguente:

Derivazione del ferro cromato o cromito di ferro.

Cr^2O^3,FeO. . . . Russia, nel governo di Orenbourg; Smirne; Norvegia; a Drontheim; Stiria.
$Cr^2O^3,2FeO$ . . . Ile-à-Vaches; America; Norvegia, presso Cristiania; Ungheria; Francia, nel dipartimento del Varo.
$3Cr^2O^3,2FeO$ . . Russia, nel governo di Viatka.
$5Cr^2O^3,4FeO$ . . Alt Orsawa, nel Banato.
$5Cr^2O^3,6FeO$ . . Indie.
$5Cr^2O^3,8FeO$ . . Isole di Shetland; California.
$2Cr^2O^3,3FeO$ . . Australia.

Peligot, considerando alle relazioni di quantità che sussistono tra il ferro ed il cromo (presi insieme) e l'ossigeno seco loro combinato nei cromiti analizzati da Clouet, osservò che rappresentando con Me la somma degli equivalenti dei due metalli, e con O quella degli equivalenti dell'ossigeno, si riesce a riscontrarvi molto davvicino quei rapporti che sussistono tra metallo ed ossigeno nel ferro magnetico Fe^3O^4, ed infatti:

Cr^2O^3,FeO	può rappresentarsi in	formola generica	Me^3O^4.
$Cr^2O^3,2FeO$	»	»	$Me^3O^{3,7}$.
$3Cr^2O^3,2FeO$	»	»	$Me^3O^{4,1}$.
$5Cr^2O^3,4FeO$	»	»	Me^3O^4.
$5Cr^2O^3,6FeO$	»	»	$Me^3O^{3,9}$.
$5Cr^2O^3,8FeO$	»	»	$Me^3O^{3,8}$.
$2Cr^2O^3,3FeO$	»	»	$Me^3O^{3,8}$.

Clouet ottenne il *cromito di ferro* per via *artificiale*. Si prende una soluzione concentrata di solfato di protossido di ferro ed altra di sesquicloruro di cromo, ambedue pure, e nelle proporzioni rispondenti alle quantità di ferro e cromo che si vogliono combinate nel prodotto; vi si versa ammoniaca in lieve eccedenza; si feltra rapidamente ad evitare il contatto dell'acqua, e si calcina al rosso bianco, in crogiolo di platino, con un poco di carbonato di ammoniaca e di borace. Se ne ritrae cromito di ferro coi caratteri e qualità del ferro cromato nativo. Calcinando poi col borace il cromito di ferro corrispondente per composizione a quello dell'Ile-à-Vaches, si ha cristallizzato in ottaedri, come il ferro cromato del detto luogo.

CROMO (simb. Cr; peso atomico = 52,4) (*chim. gen.*). — Metallo che non frequentemente si riscontra in natura, e mai in istato libero. I minerali che lo contengono sono il *ferro cromato*, in cui in istato di sesquiossido è combinato col ferro ossidulato; il *piombo rosso*, in cui come acido cromico salifica l'ossido di piombo. In piccola quantità si trova in parecchi minerali di ferro; spesso nel ferro meteorico. Fa da materia colorante in varii minerali, come nello smeraldo, nel serpentino verde, nell'olivina, ecc. Fu scoperto da Vauquelin, nel 1797, nel piombo rosso di Siberia; più tardi lo rinvenne pure nel ferro cromato.

Il minerale cromifero più abbondante è il ferro cromato, che si fa arrostire con un alcali ed un corpo ossidante. Si converte in acido cromico, che rimane associato coll'alcali e coll'ossido di ferro; aggiungendo un acido ed un agente riduttore si trasforma in sesquiossido.

Digitized by Google

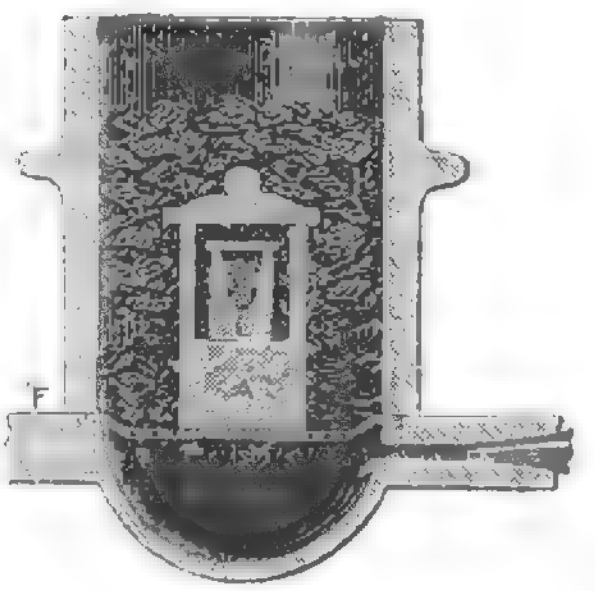
Sebbene il cromo metallico non abbia applicazioni come tale, nondimeno i chimici immaginarono diversi processi per ottenerlo libero e puro, e che qui descriveremo.

Dapprima fu preparato calcinando alla incandescenza una mescolanza di sesquiossido con polvere di carbone, in crogiuolo brascato ed in forno a vento. Il prodotto ottenuto era una massa metallica porosa, non fusa, più o meno carburata ed anche con silicio, onde pel carbonio ed il silicio combinati non manifestava le qualità che gli sono proprie quando è puro. Fremy lo ottenne dal sesquiossido violetto, scaldato entro canna di porcellana, nella quale fece affluire il sodio vaporizzato insieme con una corrente d'idrogeno; il cromo rimase in cristalli splendidi, appartenenti al sistema regolare. Cristallizzato l'ebbe il Debray riducendo entro crogiuolo brascato il cromato di piombo, in forno a vento. Se ne ritrae un regolo metallico, che trattato coll'acido nitrico lascia disciogliere il piombo, mentre il cromo rimane indisciolto e cristallizzato come stava nella massa di piombo fuso. Bunsen estrasse il cromo puro in forma di un deposito coerente, somigliante per l'aspetto al ferro, sottoponendone alla corrente elettrica il protocloruro; il cromo nell'atto in cui era ridotto si attaccò alla lamina dell'elettrodo di platino per cui usciva la corrente nel circuito voltaico. Péligot lo ebbe in polvere di un grigio scuro scaldandone il sesquiossido col potassio; e Berzelius in posatura splendente e metallica, insieme con protocloruro, facendone attraversare il sesquiossido da una corrente d'idrogeno a temperatura elevata.

Wöhler l'ottenne in piccoli cristallini col processo seguente: si fa una mescolanza di una parte di sesquicloruro di cromo con due parti di cloruro di potassio e di sodio, misti nelle proporzioni di 9 p. del primo e 70 del secondo; s'introduce ogni cosa ben mescolata e premendo in crogiuolo di terra refrattaria, e vi si sovrappongono 2 p. di zinco granulato, e questo si copre con uno strato dei due cloruri alcalini. Si scalda a grado a grado fino a rovente; la materia comincia a fondersi, indi ad un dato punto si vedono fiamme di vapore di zinco uscire dalla bocca del crogiuolo. In allora si diminuisce alquanto il calore, e si mantiene la fusione per circa dodici minuti ancora, dando qualche colpo blandamente al crogiuolo per agevolare l'adunamento delle parti. Si toglie il fuoco, si lascia a raffreddare, si rompe il crogiuolo metallico, e se ne estrae un regolo di zinco fuso, che sta al fondo sotto una scoria verde. Si toglie la scoria lavandolo accuratamente, indi si tratta coll'acido nitrico diluito, il quale discioglie lo zinco e lascia indisciolto il cromo in forma di una polvere cristallina grigia, la quale si purifica scaldandola con altro acido nitrico, indi lavandola di nuovo. Col descritto processo si ebbero da 0 a 7 grammi di cromo metallico da 30 gr. di sesquicloruro; la quantità teorica sarebbe stata di 10 gr. Si potrebbe anche usare il magnesio per riduttore, in cambio dello zinco, ma senza qualche utile manifesto; adoperandovi il cadmio la reazione succede con violenza e se ne ha uno scoppio.

Sainte-Claire Deville si valse del carbone di zucchero, preso in data quantità calcolata, come riduttore dell'ossido di cromo, mescolando insieme i due ingredienti, e scaldando a forte temperatura entro crogiuolo di calce. Si opera in fucina portatile, a cui è aggiunto un mantice gagliardo (figura 116); si colloca sulla graticola un crogiuolo maggiore A di calce non idraulica, di grosse pareti, nell'interno del quale sta un secondo crogiuolo C, pure

Figura 116.



di calce, ed in cui è contenuta la mescolanza da ridurre: il crogiuolo maggiore ha per uffizio di guarentire il minore dall'azione fondente della scoria, derivante dalle ceneri del carbone che si abbrucia nella fucina. Si mette sulla fucina portatile una gola di terra refrattaria, il cui diametro interno sia di 12 centim., e si empie dapprima con carbone di legno scaldando lentamente, per evitare che la calce si fonda; si progredisce col calore finchè sia arrivato al rovente. Raggiunto il detto termine, si empie la gola con minute scheggie di litantrace (*escarbilles*) prive di scoria, e si avviva la combustione mediante l'azione del mantice. Il massimo del calore si produce a 2 o 3 centim. dalla graticola, e si protende verso l'alto fino a 7 od 8 centimetri; è appunto in quella zona che deve essere collocata la mescolanza da fondere. Un'ora di scaldamento è bastevole per indurre la fusione di qualsivoglia materia refrattaria che non sia meno fusibile del platino e del quarzo.

Potrebbesi anche valere, pel calore più forte, del carbone della storta, ma in tal caso la temperatura raggiunge un termine sì elevato, che se non si difendesse la grata con grossi pezzi di calce messivi sopra, si vetrificherebbe e squaglierebbe, non ostante

Digitized by Google

il raffreddamento mantenuto dal soffio dell'aria spinta dal mantice.

Louguinine l'ottenne facilmente calcinando 1 p. di ossido di cromo con p. 41 $^1/_2$ di cianuro di potassio, o di cianuro misto con carbone. L'operazione fu fatta in crogiuolo di porcellana, lutato accuratamente, posto in altro crogiuolo, con carbone di osso nell'intraspazio. La calcinazione durò 12 minuti o poco più. Raffreddato il crogiuolo, il cromo fu trovato sul fondo coll'aspetto di corpo metallico.

Il cromo fuso è un metallo di un color grigio di acciaio, splendente, di tale e di tanta durezza, che può incidere il vetro. Possiede una densità di 6 a di 6,2 (Louguinine) a +20°. Non è magnetico a temperatura comune, ma lo diviene tra — 15 e — 20° (Wöhler). Non si ossida stando all'aria e non decompone l'acqua, ma scaldato a rovente assorbe l'ossigeno e decompone l'acqua, trasformandosi in sesquiossido verde, ma con lentezza maggiore di quello che si presupporrebbe considerando quanto il suo ossido resista alle azioni riduttrici. È quasi inattaccabile a freddo dagli acidi concentrati, fatta eccezione pel cloridrico, il quale lo discioglie a stento, svolgendo dell'idrogeno, ed ingenerando del protocloruro azzurro, idrato, che rimane in soluzione. Gli alcali lo intaccano con agevolezza, in ispecie in concorso coll'ossigeno o colle materie ossidanti, e si forma un cromato alcalino. Scaldato in atmosfera di cloro, gli si combina con isviluppo di calore e di luce, e si converte in sesquicloruro viola, purchè il cloro sia in quantità sufficiente.

Quando si ottenne cristallizzato seguendo il processo di Wöhler, è in polvere cristallina, di un verde chiaro, che vista sotto il microscopio con ingrandimento di 50 diametri, si manifesta in aggregati di cristalli ramificati, tra cui s'intrappongono altri cristalli isolati di un bianco metallico, brillanti, e del peso specifico, stando al Wöhler, di 6,81, ovvero di 7,3, stando al Bunsen. Hanno la forma di un romboedro molto acuto (Wöhler), o di ottaedri quadratici colle sommità acuminate e gli spigoli terminali tagliati a sghembo, associati spesso a modo di croce (Bolley). Per la detta forma cristallina, è tra i pochi corpi elementari che cristallizzano nel sistema dimetrico o quadratico, ed in ciò somiglia allo stagno ed al boro. Non manifesta le qualità magnetiche; scaldato fino a rovente, in contatto dell'aria acquista l'iridescenza di giallo e azzurro come fa l'acciaio, e gradatamente si copre di una pellicella di ossido verde, e l'ossidazione non procede mai fino all'interno. Gettato su fiamma di lampada ad alcole, avvivata con ossigeno, arde scintillando, senza che però agguagli la splendidezza del ferro. Nel clorato di potassa fuso si accende pure con luce abbagliante; nel nitro fuso si ossida rapidamente, senza che si faccia incandescente; nel carbonato di soda fuso rimane inalterato. Nel cloro, scaldandolo, si accende con viva incandescenza; in corrente di vapore d'acqua, esclusa l'aria, si ossida con ignizione, e rimane coperto da uno strato di ossido verde. Nell'acido cloridrico si scioglie con agevolezza, svolgendo idrogeno, e la soluzione è di protocloruro di cromo verde. Immerso nell'acido cloridrico diluito, non reagisce a temperatura ordinaria; ma qualora si scaldi blandamente, tosto comincia a reagire con violenza, e quel tanto che rimane inattaccato si dimostra più facile a reagire con nuovo acido solforico, quand'anche sia stato lavato. Non è attaccato dall'acido nitrico nè diluito nè concentrato.

Il cromo si comporta in modo diverso coi reagenti, a seconda del processo che fu usato per la sua estrazione: quello che si ottiene col metodo di Péligot si ossida con grande facilità, piglia fuoco all'aria ad un calore vicino al rosso, e si trasforma in sesquiossido. Similmente è disciolto dall'acido cloridrico e dall'acido solforico diluito, ed è ossidato dall'acido nitrico. Il cromo cristallizzato del Fremy, che appartiene al sistema regolare (Sénarmont), resiste agli acidi e perfino all'acqua regia.

Il cromo in massa metallica può ricevere il pulimento, ed acquistarne un bel lustro; quando è puro si fonde meno facilmente del platino.

CROMO (COMBINAZIONI COI METALLOIDI) (*chim. gen.*). — Dei composti del cromo coll'ossigeno è detto altrove: qui esporremo di quelli a cui dà nascimento combinandosi cogli altri metalloidi.

Cloruri di cromo. — Si hanno due cloruri: il *protocloruro* $CrCl^2$, ed il *cloruro cromico* detto anche *sesquicloruro di cromo* Cr^2Cl^6, il primo dei quali corrisponde al protossido di cromo, ed il secondo al sesquiossido. Si conosce eziandio un ossicloruro CrO^2Cl^2 che corrisponde all'acido cromico.

Protocloruro di cromo. — Fu scoperto da Morberg e posteriormente da Péligot, e si prepara facendo passare una corrente di idrogeno ben secco sul sesquicloruro di cromo scaldato entro canna di porcellana a temperatura non troppo elevata, cioè del rosso incipiente, e seguitando colla corrente del gas finchè si abbia svolgimento di acido cloridrico. Perchè l'operazione riesca perfetta, si deve far gorgogliare l'idrogeno in soluzione di protocloruro di stagno, fatta nella potassa caustica, indi per tubi bicorni pieni di pomice solforica, per un tubo con cloruro di calcio, e per altro contenente rame metallico tenuto al calore rovente; ciò facendo si spoglia dell'ossigeno, del vapore d'acqua e delle traccie di acido solfidrico che seco tenesse in mescolanza.

Quando il sesquicloruro di cromo fosse scaldato fino al rosso vivo si otterrebbe in parte del protocloruro, ma in parte del cromo ridotto in istato metallico (Berzelius).

Si forma pure protocloruro di cromo col mezzo

Digitized by Google

di una corrente di gas cloro secco sopra una mescolanza di sesquiossido di cromo e di carbone, al calore dell'arroventamento. Col primo processo il protocloruro di cromo apparisce coll'aspetto di una sostanza bianca e morbida, avente la forma del sesquicloruro d'onde prese nascimento; col secondo è in sottili cristallini bianchi, mescolati con sesquicloro e sesquiossido di cromo e carbone non consumato.

È un corpo meno volatile del sesquicloruro, solubile nell'acqua con isviluppo di calore, e senza lasciare residuo indisciolto, purchè sia puro. La soluzione è azzurra; ma per poco che rimanga all'aria o si tratti col cloro, passa al verde. Assorbe l'ossigeno con rapidità maggiore che non facciano i protocloruri di ferro e di stagno, dando nascimento ad un ossicloruro Cr^2OCl^2.

In soluzione azzurra può ottenersi il protocloruro di cromo valendosi del cloruro verde, che si fa digerire collo zinco granulato o in laminette, entro vaso di vetro ben chiuso. Lo zinco spoglia il cloruro cromico di parte del cloro e lo riduce in protocloruro, onde nel liquido si contiene ancora del cloruro di zinco. Con altri sali di cromo e lo zinco si riesce pure nell'intento di ridurli da cromici a cromosi (Debray e Loevel).

Le reazioni principali del protocloruro di cromo furono studiate da Morberg e Péligot.

Colla potassa caustica precipita ossido bruno di cromo e svolge idrogeno libero. Col cianuro di potassio fornisce protocianuro di cromo, insolubile in un'eccedenza del reattivo.

Coll'ammoniaca fornisce un precipitato di colore celeste che volge al verde stando all'aria. Se all'ammoniaca è misto del sale ammoniaco non si ha precipitato; il liquido appare azzurro, ma passa al rosso stando all'aria.

Coi solfuri di ammonio e di potassio dà origine ad un precipitato nero di protosolfuro di cromo.

È uno dei più possenti disossidanti che si conoscano. Riduce l'acido cromico dal cromato neutro di potassa in ossido bruno, il quale si discioglie in verde coll'aggiunta di nuovo protocloruro. Col sublimato corrosivo ingenera calomelano o protocloruro di mercurio; dai sali ramici precipita protocloruro di rame, bianco, che passa ad ossido ramoso rosso qualora vi se ne versi altra quantità. Converte l'acido tunstico in ossido azzurro di tunsteno, e riduce l'oro dalle sue soluzioni.

Cloruro cromico o sesquicloruro di cromo. — Si forma anidro dal sesquisolfuro Cr^2S^3, scaldato a rovente in canna di porcellana, e indirizzandovi una corrente di gas cloro secco (Berzelius), ovvero dal cloruro idratato, scaldato a 250°, in corrente di cloro o di gas acido cloridrico.

Comunemente si prepara nel modo che stiamo per dire. Si prende dell'ossido di cromo in polvere e si mescola con $^1/_4$ in peso di nero fumo; s'impasta con un poco di olio, e si divide la pasta in pallottole che si calcinano in crogiuolo chiuso. Calcinate che siano s'introducono in istorta di arenaria tubulata, che si porta al rovente, mantenendo un fuoco gagliardo, mentre vi si spinge una corrente di cloro, previamente seccato con accuratezza. Il sesquicloruro, di mano in mano che si forma, si sublima in belle lamine di colore del fiore di pesco, le quali si vanno condensando in allunga congiunta colla storta. Se il cloro non fu adoperato in grande esuberanza, rimane del protocloruro di cromo in lunghi aghi bianchi, insieme col residuo fisso della reazione.

Cristallizza in ampie lamine, colore fiori di pesco, untuose al tatto come il talco. È quasi insolubile nell'acqua fredda; ma quando si operi per ebollizione si scioglie a poco a poco e forma un liquido verde. Se nell'acqua fredda si contenga una tenuissima quantità di protocloruro, per esempio da $^1/_{1000}$ ad $^1/_{4000}$, esso vi si discioglie immediatamente con isviluppo di calore, e formando una soluzione verde, simile a quella che si ottiene coll'idrato di cromo e l'acido cloridrico (Péligot). Questo curioso fenomeno forse deriva da ciò che il protocloruro si combina con una quantità di sesquicloruro, d'onde un cloruro intermedio, il quale dall'acqua è poi decomposto in sesquicloruro idratato e solubile e di nuovo in protocloruro. Questo tornando ad agire con altro sesquicloruro anidro, rinnova la formazione del cloruro intermedio, che l'acqua pure scompone, e così successivamente fino a compiuta conversione. Altri invece supposero che il protocloruro sciolto agisca sul sesquicloruro anidro, riducendolo a protocloruro per trasmutare esso stesso in sesquicloruro idrato; il nuovo protocloruro opererebbe immediatamente sopra altra porzione di sesquicloruro anidro, e così seguitando fino all'ultimo termine. Se poi in cambio di protocloruro di cromo si aggiunge all'acqua, in cui è immerso il sesquicloruro anidro, una traccia di protocloruro di stagno, di ferro o di rame, il fenomeno succede ugualmente, perchè l'uno o l'altro dei protocloruri agisce come riduttore sul detto sesquicloruro di cromo; ed anche si riesce al risultato medesimo col sesquicloruro violaceo e sciolto in cui si fece digerire dello zinco metallico (Morberg).

Scaldandolo a rovente in contatto dell'aria, perde il cloro e si converte in sesquiossido di un bellissimo verde; scaldato pure in corrente di gas solfidrico secco si trasmuta in persolfuro di cromo Cr^2S^3, cristallino e di un nero splendente.

Non è intaccato dall'acido solforico concentrato nè dal diluito, nè dagli acidi cloridrico e nitrico, o dall'acqua regia, o dall'ammoniaca, o dai carbonati di soda o di potassa: la potassa caustica e liquida lo scompone lievemente al calore dell'ebollizione.

Scaldato col potassio e col sodio fornisce cromo

Digitized by Google

libero; in corrente d'idrogeno ed a temperatura elevata si riduce dapprima in protocloruro, indi in cromo metallico. All'aria, purchè aiutato dal calore, svolge cloro e si converte in ossido di cromo verde. Coll'idrogeno fosforato a caldo ingenera fosfuro di cromo. Col solfo e col solfuro d'idrogeno, calcinando, forma solfuro di cromo; col gas ammoniaco secco, sempre in condizioni di temperatura gagliarda, dà nascimento ad azoturo di cromo.

Cloruro di cromo idratato. — Il sesquicloruro di cromo anidro, immerso nell'acqua, col sussidio di un poco di protocloruro, come notammo in addietro, forma un liquido verde, il quale, fatto svaporare sotto campana con acido solforico, produce cristalli solubilissimi di un idrato avente la formola $Cr^2Cl^6,12H^2O$, stando alle analisi di Péligot e di Morberg. Lo stesso si ottiene sciogliendo il sesquiossido verde nell'acido cloridrico. Quando si faccia seccare a 100° perde tre molecole di acqua, onde rimane con $9H^2O$; tenuto nel vuoto secco, ed in soluzione, di modo che si vada sempre più concentrando, si riesce all'idrato $Cr^2Cl^6,6H^2O$, secondo Péligot, all'idrato $Cr^2Cl^6,2H^2O$, ed è in cristalli granulari e verdi.

L'idrato di sesquicloruro verde con $6H^2O$ è una massa amorfa, deliquescente, solubile nell'acqua con isprigionamento di calore, e nell'alcole. Volendo spingere più innanzi la disseccazione si risolve in acido cloridrico ed in ossicloruro; ma scaldato a 250° in corrente di gas cloridrico, passa in istato anidro. Scaldando di più, comincia a sublimare; la parte sublimata perdette la solubilità nell'acqua, mentre la non sublimata si conserva solubile, quantunque ambedue appariscano egualmente in isquammette cristalline. Ciò significa che nel volatilizzare mutò di stato isomerico. Qualora si volesse tentare l'anidrazione senza escludere l'aria, si finirebbe, come si avvertì, per ottenere a residuo del sesquiossido verde.

Ossicloruri derivanti dal sesquicloruro verde. — Morberg studiò l'azione del calore a temperatura elevata, senza l'intervento nè dell'aria, nè del cloro, nè del gas cloridrico sul sesquicloruro, e trovò che tenendolo a 120° finchè non muta di peso, si converte in un ossicloruro, della formola $4Cr^2O^6,Cr^2O^3 + 24H^2O$ in massa verde deliquescente, solubile nell'acqua. Spingendo più in alto la temperatura, cioè fino a 170°, la massa si rigonfia e si divide in due ossicloruri, uno dei quali è solubile nell'acqua, e l'altro, che è una polvere rossa e pesante, vi è insolubile: il primo corrisponde per la composizione alla formola $3Cr^2Cl^6+Cr^2O^3+H^2O$, ed il secondo a $2Cr^2Cl^6+Cr^2O^3+8H^2O$. Finalmente a temperatura del rosso scuro, purchè s'impedisca l'affluire dell'aria, la materia si fa dapprima rossa e cristallina, indi, incalzando colla temperatura, sbiadisce di colore, diventa di un grigio cinereo, passa al verde e risulta composta consentaneamente alla formola $Cr^2Cl^6 + 2Cr^2O^3 + H^2O$. Mancherebbe a compiere la serie di questi ossicloruri il termine Cr^2Cl^6,Cr^2O^3,H^2O; ma Berzelius opinava che sia appunto desso il corpo roseo e cristallino che si appresenta dapprima dell'ultimo ossicloruro descritto, e che poi sbiadisce e diventa grigio.

Béchamp ottenne un altro ossicloruro lasciando per diversi mesi dell'ossido di cromo idratato in digestione col sesquicloruro in soluzione. Constava di $Cr^2Cl^6,3Cr^2O^3+H^2O$, il quale per via di essiccazione pigliava aspetto di materia gommosa.

Cloridrato di ossido di cromo. — Chevreul considerava come tale il sesquicloruro idratato con 6 molecole di acqua:

$$Cr^2Cl^6 + 6H^2O = Cr^2O^3 + 6HCl + 3H^2O.$$

Péligot avrebbe ottenuto un cloridrato di ossicloruro di cromo trattando col nitrato di argento una soluzione di sesquicloruro, che perde solo $^2/_3$ del suo cloro, feltrando, aggiungendo altro nitrato in eccesso; per evaporazione spontanea il liquido fornisce il composto $Cr^2O^2Cl^2,4HCl,10H^2O$ in cristalli verdi. Si ottiene lo stesso composto svaporando nell'aria secca un misto di acido cloridrico, cromato di piombo ed alcole; oppure una soluzione di sesquiossido di cromo nell'acido cloridrico. Scaldati questi cristalli nell'aria secca, perdono acido cloridrico ed acqua, e danno un residuo spugnoso e grigio lilla, avidissimo dell'umidità. Ha per formola $Cr^2O^2Cl^2,2HCl,H^2O$, si scioglie nell'acqua in verde e non cede che una porzione del cloro ai sali d'argento. Se disciolgasi il composto $Cr^2O^2Cl^2,4HCl$ nell'acqua, e si tratti con due equivalenti di barita, si aggiunga dell'alcole affine di precipitare il cloruro di bario formatosi, e si svapori nel vuoto, si ha un residuo di aspetto resinoso, della formola $Cr^2O^3,2HCl,2H^2O$, quando si faccia seccare a 120°.

Lo stesso Péligot, bollendo per lungo tempo una soluzione di cloruro di cromo con ossido di cromo idratato ed in esuberanza, ritrasse per evaporazione dal liquido il composto $Cr^2O^3,2HCl,4H^2O$ ossia il precedente cloridrato con 2 molecole di più di acqua combinata.

Del rimanente questi cloridrati si possono considerare come veri ossicloruri con acqua combinata, e però infamigliarli con quelli di cui fu data di sopra la descrizione.

Clorocromiti. — Clorori doppii, nei quali il sesquicloruro di cromo, a somiglianza dei corrispondenti di alluminio e di ferro, sta combinato con qualche cloruro dei metalli alcalini e più positivi che non sia esso sesquicloruro. Fra tali composti furono studiati soltanto con qualche particolarità i clorocromiti di potassio, di sodio e di ammonio.

Digitized by Google

Il *clorocromito di potassio* si ottiene trattando il bicromato di potassa con acido cloridrico in grande esuberanza, aggiungendo dell'alcole in tenue quantità, indi svaporando in bagno maria, finchè la materia passa al rosso violaceo. È una materia violacea, incristallizzabile, deliquescente, che passa al verde quando rimanga esposta all'aria. Trattandola con poc'acqua fredda, vi si discioglie, dapprima in colore rosso cupo, ma si converte in breve tempo al verde puro di cromo. Ponendola a svaporare depone cristalli di cloruro di potassio, dal che si vede che l'acqua la divide nei cloruri componenti come fa coi doppii cloruri di alluminio e dei metalli alcalini. Se in allora si aggiunge molto acido cloridrico, si ricompone il doppio cloruro rosso viola. Se in fine si tratta con alcole assoluto il doppio cloruro, si scioglie dal sesquicloruro verde di cromo, e rimane un sale roseo, avente la formola $6KCl + Cr^2Cl^6$. Il clorocromito di potassio ha per formola $2KC,Cl^2Cl^6$.

Operando come si disse coi bicromati di soda e di ammoniaca, pigliano nascimento i *clorocromiti di sodio e di ammonio*, analoghi per le proprietà e la composizione a quello di potassio.

Allorchè si aggiunge una soluzione di nitrato di argento alla soluzione del cloruro verde di cromo, dapprima ne precipita solo un terzo del cloro in istato di cloruro d'argento, ma col tempo o per bollitura tutto il cloro finisce per essere combinato coll'argento. Berzelius suppose che tale reazione derivasse da ciò, che si formasse un doppio cloruro di cromo e di argento, onde rimanesse sospesa l'azione decomponente di una parte del nitrato d'argento, ma che poscia il doppio cloruro venisse sdoppiandosi, e si finisse per la totale decomposizione del sesquicloruro di cromo. Otto spiegò il fenomeno, ammettendo che il cloruro di argento sia solubile nell'acido cromico, e però stenti a deporsi.

Sesquicloruro di cromo nella modificazione azzurro-violacea. — Il sesquicloruro di cromo, come fanno i composti salini del detto metallo, può aversi in due modificazioni isomeriche, cioè nella verde già descritta, e nell'azzurra violacea. Per prepararlo si prende un sale azzurro violaceo di cromo e se ne precipita con un alcali l'idrato di sesquiossido del detto colore, che si fa indi sciogliere nell'acido cloridrico. Ovvero si tratta col cloruro di bario il solfato azzurro di cromo, e si feltra per separarne il solfato di barita formatosi. Bertin riuscì anche a prepararlo facendo digerire in mescolanza frigorifera carbonato di cromo con acido cloridrico ed alcole. Quando si scalda a bollitura il cloruro azzurro si converte facilmente al verde.

Il cloruro verde e l'azzurro differiscono fra di loro per una notevole proprietà; cioè che mentre il verde non cede il cloro al nitrato di argento che in parte, e solo in totale dopo un certo tempo, l'azzurro lo cede immediatamente, di modo che, mentre dalla soluzione del verde già trattata col sale di argento si ottiene il cloridrato $Cr^2O^3Cl^3,4HCl,10H^2O$ in cristalli verdi, da quella del cloruro azzurro si ha soltanto del nitrato di cromo.

Tetracloruro di cromo, $CrCl^4$. — Piglierebbe nascimento dall'ossido bruno di cromo, $Cr^2O^3,CrO^3 = 3CrO^2$, fatto sciogliere nell'acido cloridrico. Forma un liquido di colore rosso, che si conserva inalterato purchè non si sottoponga all'azione del calore od all'evaporazione.

Un *percloruro di cromo* $CrCl^6$, corrispondente all'anidride cromica CrO^3, si formerebbe, stando a Berzelius, ogniqualvolta si scioglie l'anidride cromica nell'acido cloridrico, o decomponendo il cromato di argento col detto acido cloridrico.

Acido clorocromico. — È la *dicloridrina cromica*, come dalla formola $CrO^2Cl^2 = CrO^2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$ Fu scoperto da Berzelius, che lo ottenne distillando insieme una mescolanza di un cloruro metallico anidro con un cromato pure anidro ed acido solforico concentrato.

Wöhler insegnò a prepararlo prendendo 10 p. di cloruro di sodio decrepitato e fondendolo con 16,9 p. di cromato neutro di potassa. Si rompe in pezzetti la massa fusa, e si distilla entro storta tubulata con 30 p. di acido solforico concentrato, o, meglio ancora, coll'acido fumante. Si sveglia una reazione vivace, e l'acido clorocromico distilla anche senza uopo di applicarvi il calore; si raccoglie in collettore ben secco, e mantenuto a bassa temperatura. Qualora si facesse uso del calore al principio od alla fine del processo, si avrebbe un prodotto inquinato di acido cromico e di acido solforico. Altri preferiscono il bicromato di potassa al cromato neutro in detta preparazione.

Geuther preferisce di distillare in piccola storta una mescolanza ben secca di anidride cromica e di percloruro di ferro.

L'acido clorocromico quando passa dalla storta al collettore apparisce in forma di vapori rosso-giallognoli, i quali si condensano in un liquido di colore rosso di sangue alla luce trasmessa, quasi nero alla luce riflessa. A 21° c. ha un peso specifico di 1,71; bolle a 118° e la densità del suo vapore si ragguaglia a 5,548 per 2 volumi.

Spande all'aria de' fumi densissimi, perchè incontrandovi il gas acquoso si scompone in acido cromico ed in acido cloridrico. Introducendone il vapore nella fiamma di un becco di Bunsen, le trasfonde grande vivacità e vi produce striscie speciali, nello spettroscopio, in numero di 17, delle quali 3 sono violacee, 3 verdi, 1 gialla, 3 arancie e 2 rosse. Tra le più splendide si manifestano le violacee ed una delle tre verdi. Se nella fiamma si spinga dell'ossi-

Digitized by Google

geno, si ottiene uno spettro di tale splendidezza, che abbaglia la vista, e le striscie violacee sono di un luccicore straordinario. Nè il cloro nè il cloruro di cromo sperimentati nel detto modo danno nascimento ad uguale fenomeno.

È un corpo ossidante e clorurante in alto grado; intacca rapidamente il mercurio; accende l'alcole, il solfo, l'essenza di trementina ed altri corpi infiammabili; dà in iscoppio col fosforo; decompone con isprigionamento di luce l'acido solfidrico. Col gas ammoniaco ingenera (sviluppando calore fino all'incandescenza) una massa bruna, la quale rimane rovente per un certo tempo. Se facciasi continuare la corrente del gas ammoniaco sulla materia formatasi, questa diventa nera affatto, e risulterebbe di azoturo di cromo, stando allo Schroetter. Distillandolo col pentacloruro di fosforo svolgesi del cloro, si forma una tenue quantità di sesquicloruro di cromo, ma per la massima parte passa inalterato. Condensa il cloro e produce una massa bruna; discioglie l'iodio. Stillato a goccie nell'acqua, dapprima sembra che non reagisca; indi la reazione si sveglia dopo qualche minuto, succede ebollizione violenta, e si converte in acido cromico ed in acido cloridrico. Reagisce col cloruro di solfo dando viva effervescenza, e producendo del sesquicloruro di cromo anidro, di colore rosso.

Quando se ne conduce il vapore entro canna di vetro arroventata, si risolve in ossigeno, cloro e sesquiossido di cromo cristallizzato; incalzando col calore, ne rimane l'ossido Cr^3O^4.

Schafarik fece passare un afflusso d'idrogeno nell'acido clorocromico a caldo e ne ottenne acido cloridrico ed ossido bruno di cromo:

$$Cr^2O^2Cl^2 + 2H = CrO^2 + 2HCl.$$

Insistendo col calore, ma senza l'idrogeno, il biossido di cromo si sdoppia in ossigeno e in sesquiossido.

Per la sua gagliarda azione ossidante reagisce su certe sostanze organiche con infiammazione ed incarbonimento. Ma per moderarne l'azione si può diluirlo coll'acido acetico, che non è intaccato da esso nè a freddo nè a 100° c. Sulla benzina reagisce con violenza e ingenera del chinone triclorato; colla naftalina opera pure con forza, e fornisce naftochinone triclorato; coll'antracene dà nascimento o ad un antrachinone diclorato od a monoclorato; col toluene, ad acido benzoico; collo xilene produce acido toluico ed acido teraftalico; col mesetilene agisce violentemente, tanto da non poterlo aggiungere che a goccia a goccia per impedire uno scoppio, e ingenera un'anidride, che pare la mesetilenica.

Si credette per lungo tempo che l'acido clorocromico non fosse altro che percloruro di cromo; finchè Enrico Rose ne dimostrò sperimentalmente la vera composizione.

Il cromato di cloruro di potassio, descritto alla pag. 260 di questo volume, può essere considerato eziandio come una combinazione di acido clorocromico e di cromato neutro di potassa CrK^2O^4,CrO^2Cl^2.

Bromuri di cromo. — Si prepara il *sesquibromuro di cromo* Cr^2Br^6 anidro facendo arrivare vapori di bromo sopra una mescolanza di sesquiossido di cromo e di carbone, impastati con colla d'amido e calcinati, operando come si disse per la preparazione del sesquicloruro corrispondente. Una parte del prodotto si sublima, mentre altra parte rimane cristallizzata al di sopra del residuo fisso, da cui può essere facilmente separato.

È in isquammette esagonali, di aspetto metallico, nere quando si guardano in massa, di un verde olivigno se viste per trasparenza, e rosse allorchè siano osservate a seconda di un dato angolo d'inclinazione. Triturandole si riducono in polvere giallo-verde, nella qual forma si trova anche una parte del sesquibromuro cristallizzato. È decomposto dagli alcali più facilmente che non sia il sesquicloruro; non si discioglie nell'acqua se non contenga traccie di protobromuro. Scaldato in contatto dell'aria svolge bromo e fornisce del sesquiossido.

Il *sesquibromuro idratato* può aversi disciolto trattando l'idrato di sesquiossido di cromo con acido bromidrico; ovvero, seguendo il Berzelius, facendo agire del cromato di argento con acido bromidrico ed un poco di alcole. Se ne hanno de' cristalli verdi, i quali facilmente si decompongono per evaporazione, con residuo di *ossibromuri*. Altri affermano che non si conoscono ossibromuri di cromo.

Protobromuro di cromo, $CrBr^2$. — Wöhler l'ottenne facendo arrivare una corrente d'idrogeno sul sesquibromuro, scaldato a blanda temperatura. È un composto bianco, il quale esposto all'aria cade in deliquescenza e si converte in un ossibromuro verde.

Enrico Rose tentò invano di preparare l'*acido bromocromico* corrispondente all'acido clorocromico.

Ioduri di cromo. — Il *sesquioduro di cromo anidro*, Cr^2I^6, non fu peranco preparato. Il *sesquioduro idratato* si ottiene o collo sciogliere l'idrato di sesquiossido di cromo nell'acido iodidrico, ovvero col cromato di argento, l'acido iodidrico ed un poco di alcole.

È di colore verde. Posto a svaporare fornisce un residuo che ha l'aspetto del vetro, che si screpola in pezzetti nel raffreddare. È insolubile nell'acqua fredda, solubile facilmente nella calda, dalla quale però non si risepara per raffreddamento.

Si conosce eziandio l'*acido iodocromico*, CrO^2I^2, che si otterrebbe distillando 33 p. di bicromato di potassa con p. 165 $^1/_2$ d'ioduro di potassio e 70 p. di acido solforico fumante.

Liquido oleoso, di colore rosso granato, più pe-

Digitized by Google

sante dell'acqua e che bolle a 150° (Giraud). Fino ad ora però non si ottenne scevro affatto d'iodio e di acido solforico, onde meriterebbe che fosse ristudiato.

Fluoruri di cromo. — Quando si fa disciogliere del sesquiossido di cromo secco, ma che non sia calcinato, in eccesso di acido fluoridrico, si ottiene in soluzione il *sesquifluoruro di cromo*, Cr^2Fl^6. Si deve svaporare, indi calcinare il residuo entro grande crogiuolo di platino, a forte calore, ma con tale riguardo che la sola parte inferiore del crogiuolo sia al rosso candente.

È di colore verde cupo, si fonde a temperatura elevata, e vaporizza ma lievemente quand'anche tenuto al punto della fusione dell'acciaio. Se poi sia portato ad un grado più alto ancora, come per es. si ottiene colla lampada di Deville, in allora si sublima in ottaedri regolari e splendenti (Deville).

L'idrato verde di sesquiossido di cromo sciolto nell'acido fluoridrico fornisce per evaporazione una massa verde e cristallina, la quale è solubile per intero nell'acqua.

Il sesquifluoruro di cromo si combina coi fluoruri di potassio, sodio ed ammonio, ingenerando de' fluoruri doppii, polverosi, di colore verde e poco solubili nell'acqua.

Collo sciogliere l'ossido bruno idrato di cromo nell'acido fluoridrico diluito se ne ha una soluzione rossa, che per evaporazione fornisce una massa di rosso pallido, ridissolubile per intero nell'acqua, d'onde l'ammoniaca ingenera un precipitato bruno.

Perfluoruro di cromo, $CrFl^6$? — Unverdorben scoperse questo fluoruro di cromo distillando 1 p. di cromato di piombo con 1 p. di spato fluore e 3 p. di acido solforico fumante, entro storta di piombo, e raccogliendo il vapore in collettore di piombo, perfettamente secco e circondato da una mescolanza frigorifera.

È un liquido rosso di sangue, che fumeggia fortemente, e che passa in istato gasoso per poco che s'inalzi la temperatura. Il suo vapore è rosso, e quando sia respirato produce tosse violenta ed una grave oppressione ai polmoni. È decomposto dall'acqua in acido fluoridrico ed in acido cromico; misto coll'aria umida forma un fumo bianco e denso, colorato di giallo agli orli dalle particelle di acido cromico che si vanno precipitando. Unverdorben asserì che si combina col gas ammoniaco, ingenerando un corpo giallo e volatile; ma Berzelius trovò che si scompone nel contatto col detto gas, con lieve scoppio, svolgendo azoto, vapore d'acqua ed acido fluoridrico.

Intacca i metalli, i corpi organici ed inorganici, con perdita di fluore, riducendosi in sesquifluoruro Cr^2Fl^6. Non intacca tuttavolta il mercurio secco, tanto che può essere raccolto in campanelle di vetro spalmate di resina, nel bagno idrargiro-pneumatico. Intacca l'acido silicico immediatamente, formando dell'acido fluosilicico, onde non si può raccogliere in recipienti di vetro, non inverniciati previamente, dacchè li corroderebbe profondamente.

Enrico Rose cercò di determinarne la composizione. A suo avviso, conterrebbe più fluore del sesquifluoruro, e per la composizione dovrebbe essere rappresentato dalla formola Cr^2Fl^{10}. Lo desunse da ciò, che nel decomporsi coll'acqua svolge dell'ossigeno, dando nascimento ad un tempo agli acidi fluoridrico e cromico, e che il primo dei due acidi è in proporzione maggiore di quanto si dovrebbe ottenere da Cr^2Fl^6. Berzelius, per lo contrario, sostenne che se vi si riscontra fluore in esuberanza, ciò si deve attribuire a mischianza di acido fluoridrico, e che se avvenga sviluppo di ossigeno quando si scompone con acqua, il fatto deve essere accaduto perchè nei vapori di perfluoruro l'ossigeno era già contenuto per riduzione parziale dell'acido cromico in sesquiossido di cromo durante la preparazione. Inoltre, se il perfluoruro fosse Cr^2Fl^{10}, nella decomposizione coll'acqua sarebbesi ingenerato dell'acido percromico, od almeno lo sprigionamento dell'ossigeno sarebbe stato tale da ritrarsene in copia ragguardevole.

Cianuri di cromo. Vedi vol. IV, pag. 401.

Solfuri di cromo. — Se ne conoscono quattro. Il *protosolfuro* CrS fu ottenuto da Traub in mescolanza col sesquiossido, calcinando del solfato di cromo nell'ossigeno secco. Per via umida Morberg lo conseguì versando del solfuro d'ammonio in una soluzione di protocloruro di cromo. È un precipitato nero insolubile in un'eccedenza del reattivo.

Sottosolfuro di cromo, Cr^4S^3. — Kopp lo ottenne dalla calcinazione al rosso scuro del solfato di cromo in corrente d'idrogeno. Succede viva incandescenza. Si svolge dell'anidride solforosa, del vapore d'acqua e del solfo, e rimane una polvere nera, sommamente piroforica, la quale venendo in contatto dell'aria si accende, con formazione di sesquiossido di cromo e di acido solforoso. Il sottosolfuro in contatto del vapore d'acqua è decomposto a caldo con isviluppo d'idrogeno e di acido solfidrico, mentre si trasforma in sesquiossido; di modo che, nella preparazione, fa d'uopo che l'idrogeno sia ben secco, acciò non si abbia un misto di sesquiossido e di solfuro. In contatto del cloro arde con vivacità convertendosi in Cr^2Cl^6, perfettamente puro e di un bel rosso, mentre si svolge del cloruro di solfo.

Sesquisolfuro di cromo, Cr^2S^3. — Piglia nascimento tra il sesquiossido di cromo, scaldato al rosso entro canna di porcellana, ed il solfuro di carbonio introdottovi in corrente di vapore. Si può conseguire eziandio per la fusione del detto sesquiossido con persolfuro di potassio ad alta temperatura; ovvero tra l'acido solfidrico secco ed il sesquiossido od il

Digitized by Google

sesquicloruro di cromo anidri, e tenuti a rovente; oppure fondendo del sesquiossido di cromo con solfo, in recipiente d'onde l'aria rimanga esclusa.

Per via umida non fu conseguito, perchè quando si versa una soluzione di solfidrato di ammoniaca in altra di un sale cromico, ne precipita del sesquiossido di cromo.

Il sesquisolfuro di cromo è una polvere di un giallo scuro o nera, secondo il modo col quale fu preparato: talvolta è cristallino e splendente, ma senza apparenza metallica, capace di acquistare un lustro metallico di grigio di ferro per triturazione o compressione. Ottenuto dal sesquiossido ed un persolfuro alcalino o coll'acido solfidrico, è un prodotto cristallino, che somiglia d'assai alla grafite, insolubile nell'acqua e nei solfuri alcalini, intaccabile dall'acido nitrico e specialmente dall'acqua regia.

Scaldato in contatto dell'aria si converte, bruciando, in sesquiossido; col cloro, a temperatura elevata, ingenera del cloruro di solfo e del sesquicloruro di cromo (Berzelius). Rose afferma che il cloro opera scarsamente quand'anche il calore sia molto gagliardo. Calcinato con nitro, si converte in solfato cromico.

Sembra che possa combinarsi con altri solfuri, dando nascimento a *solfocromati*, i quali fino ad ora non furono studiati.

Sembra pure che i sali di cromo e i cromati producano reazioni coll'acido solfidrico, dalle quali risultino solfuri corrispondenti al grado di ossidazione del cromo; ma, caso che si formino, sono di esistenza fugace.

Una corrente d'idrogeno solforato condotta per lungo tempo in soluzione di cromato neutro di potassa dà origine ad un liquido bruno, che si fa opaco, e ne piglia nascimento del *solfocromato di potassa*. Gli acidi ne precipitano un solfuro di cromo nero, forse CrS^3, il quale si decompone rapidamente nel liquido stesso. Se la soluzione del solfocromato sia diluita molto, in allora succede assorbimento di ossigeno, e il cromato di potassa si rigenera a poco a poco. Qualora poi il liquido non sia diluito, depone, col tempo, un precipitato verde.

Fosfuri di cromo. — Si preparano dei fosfuri di cromo scaldando insieme i due componenti direttamente, ed anche riducendo il fosfato di cromo, in crogiuolo brascato, a temperatura molto elevata, in fuoco di fucina. Tali fosfuri non furono analizzati. Quello ricavato dal fosfato è di grigio chiaro, un po' splendente, di non molta coerenza. Enrico Rose ottenne il fosfuro CrPh col mezzo dell'idrogeno fosforato e gasoso, fatto passare sul sesquicloruro di cromo scaldato a rovente. Si svolge un poco d'acqua, dell'acido cloridrico, del fosforo. Se il cloruro di cromo adoperato era cristallizzato, il fosfuro ottenuto rimane in isquamme cristalline, simili a quelle del cloruro. È nero, lievemente solubile nell'acido nitrico, nell'acqua regia e nell'acido fluoridrico; arroventato all'aria si ossida con facilità. Calcinato con potassa fusa, succede sviluppo d'idrogeno e formazione di fosfato e cromato dell'alcali. Il fosfuro di cromo è buon conduttore dell'elettrico, che lo riduce per intero. Nella fiamma ferruminatoria si ossida con lentezza nella parte esterna di essa fiamma.

Azoturi di cromo. — Schroetter ottenne l'azoturo Cr^3Az^4 col mezzo di una corrente di gas ammoniaco secco sul sesquicloruro. Fa d'uopo pigliare del sesquicloruro anidro e sublimato, poichè, pigliando l'idratato, questo si convertirebbe in ossicloruro, il quale rimarrebbe indecomposto, onde restando in mescolanza coll'azoturo gli comunicherebbe colori diversi, a seconda della proporzione in cui gli fosse mescolato.

Si può eziandio ingenerare per altre vie: per esempio, calcinando del cloruro di cromo, insieme col sale ammoniaco ben secco, in atmosfera d'idrogeno o di altro gas inerte; ma la reazione non avviene che a temperatura elevata, ed in tal caso accade la decomposizione inversa, in quanto che l'azoturo formato, reagendo sul sale ammoniaco presente, riproduce del cloruro di cromo.

Si ottiene eziandio col gas ammoniaco e l'acido clorocromico anidro, scaldando.

È una polvere bruna ed insolubile; s'infiamma in contatto dell'aria secca e col calore, ardendo splendidamente, convertendosi in sesquiossido di cromo e sprigionando azoto.

Se fu preparato col secondo processo è una polvere nera che sporca i diti; scaldato all'aria lascia a residuo del sesquiossido verde insolubile; possiede la singolare proprietà di dissociare, al rosso scuro, l'ammoniaca in azoto e idrogeno.

Resiste inalterato alla potassa in fusione ed agli acidi diluiti; si scioglie lentamente nell'acido solforico a freddo; si scioglie pure nell'acqua regia in ebollizione, ma non senza stento.

Scaldato con ossido di rame o con minio, si accende, brucia con luce rossa e sviluppo d'azoto. È pure ossidato gagliardamente dal nitro e dal clorato di potassa. Non è intaccato dall'acido fluoridrico; neppure dal vapore d'acqua e dall'idrogeno al calore rovente.

Il cloro lo converte in cloruro di cromo con isviluppo di azoto, ed il gas acido cloridrico, al calore rovente, lo trasforma in sesquicloruro viola ed in cloridrato di ammoniaca.

In corrente di gas ossigeno tra 150 e 200° arde di fiamma rossa, svolge idrogeno, un poco di vapore nitroso, e fornisce a residuo del sesquiossido di cromo.

Siliciuro, boruro e carburo di cromo. — Pochissimo conosciuti.

Digitized by Google

CROMO (COMPOSTI OSSIGENATI DEL) (*chim. gen.*). — Il cromo nelle sue combinazioni coll'ossigeno dà origine a due ossidi basici, il *protossido* CrO, ed il *sesquiossido* Cr^2O^3, a parecchi *ossidi intermedii*, e a due acidi, l'*acido cromico* CrO^3 e l'*acido percromico* Cr^2O^7.

Ossidi del cromo.

Protossido di cromo, CrO. — Probabilmente si riscontra in parecchi minerali di ferro cromato e nel pirope. Fino ad ora non si ottenne anidro, ed anche per averlo idratato e puro occorrono parecchie cautele, senza le quali rimane sempre inquinato da sesquiossido. Morberg riuscì a precipitarlo da una soluzione di protocloruro di cromo con altra di potassa, ambedue private dell'aria per via di bollitura, ed operando a freddo in recipienti nei quali l'aria non potesse introdursi. È un precipitato giallo, amorfo, quando sia ancora umido, della formola CrO,H^2O. Seccato in atmosfera d'idrogeno, si fa bruno, e si può indi conservarlo inalterato, purchè in recipienti sigillati a lampada, nei quali, cioè, l'aria non possa penetrare. Quando nel precipitarlo coll'alcali si procede per via di ebollizione, decompone l'acqua, svolge idrogeno e si converte in ossido intermedio. Secco che sia, non si scioglie negli acidi diluiti; cogli acidi concentrati, e solamente a caldo, si risolve in cromo metallico ed in sale di sesquiossido. Scaldato svolge idrogeno e si trasforma in sesquiossido:

$$2(CrO,H^2O) = Cr^2O^3 + H^2 + H^2O.$$

L'ossido cromoso o protossido di cromo è una base che ingenera cogli acidi de' sali ben definiti, i quali si possono preparare facilmente, mescendo una soluzione di protocloruro di cromo con un sale di potassa o di soda, ovvero facendo agire un acido sul protocloruro direttamente. Hanno comunemente colore rosso, ed alle volte inclinano a pigliare l'azzurro; sono scarsamente solubili nell'acqua fredda, più facilmente nella calda. A somiglianza dei sali ferrosi, assorbono una quantità notevole di ossido nitrico, e n'acquistano una tinta bruna. Siccome hanno le altre proprietà comuni col protocloruro di cromo, così, per non ripetere le stesse cose due volte, rimandiamo i lettori ove si tratta del detto protocloruro (pag. 270).

Ossido cromoso-cromico, $CrO,Cr^2O^3 = Cr^3O^4$. — I sali cromosi, precipitati senza le debite cautele con un alcali, svolgono idrogeno e depongono un ossido bruno idratato, che ha la formola Cr^3O^4,H^2O; lavato con acqua e seccato piglia il colore del tabacco di Spagna.

Wöhler l'ottenne anidro decomponendo al rosso scuro, in canna di vetro, i vapori di ossicloruro di cromo. Sulle pareti del vetro si depone uno strato bruno, translucido nelle parti sottili, e che staccato mostra di possedere in alto grado le qualità magnetiche, perchè la calamita lo attira con forza. Scaldandolo in contatto dell'aria si converte in sesquiossido verde.

Geuther riuscì a conseguirlo in cristalli di colore violaceo, e però ben discernibili dal sesquiossido di cromo comune, e riducibili in polvere nera, insolubili in qualsivoglia acido e solubili rapidamente dagli alcali fusi, perchè scindono l'ossido cromoso-cromico in acido cromico ed ossido di cromo. La loro densità è di 4,0; per la forma cristallina sembra che derivino dal prisma romboidale retto.

Sesquiossido di cromo, Cr^2O^3. — Se ne conoscono parecchie modificazioni isomeriche, ciascuna delle quali differisce dall'altra per la forma, colore ed altre proprietà, e si ottiene tanto anidro quanto idratato. La natura lo fornisce in parecchi minerali, nel ferro cromato, in certi depositi terrosi ed argillosi di un giallo verde, misto con argilla, e si produce coll'arte o nello scaldare il cloruro a rovente in contatto dell'aria, o nella decomposizione dell'acido cromico e di parecchi cromati, ecc.

Diremo dapprima dei varii modi coi quali si prepara in istato anidro.

Sesquiossido di cromo amorfo. — Si ottiene per varie maniere: 1° scaldando in crogiuolo coperto del cromato mercuroso, finchè si svolga ossigeno e mercurio metallico, ed evitando l'affluire dell'aria, la quale provocherebbe anche la formazione di un ossido bruno; è in polvere di un bellissimo verde (Otto): 2° calcinando bicromato di potassa con solfo finchè si svolga anidride solforosa, ripigliando il residuo con acqua, che scioglie solfato e solfuro di potassio, e lascia indisciolto l'ossido di cromo formatosi, ma è difficile che i lavacri tolgano un poco di solfato che gli resta aderente (Lassaigne): 3° tenendo a forte temperatura del cromato di potassa misto con nero fumo, entro crogiuolo di terra refrattaria, sciogliendo nell'acqua il cromito alcalino formatosi, e feltrando, indi facendo bollire la soluzione finchè si depone idrato di sesquiossido di cromo, poi lavando con acqua, e calcinandolo in crogiuolo (Berthier): 4° calcinando un misto, in parti uguali, di bicromato di potassa e di sale ammoniaco, ed una tenue quantità di carbonato di soda, in crogiuolo coperto, finchè si svolgano vapori di sale ammoniaco; lavando il prodotto con acqua, finchè siano portati via il cloruro di potassio e quello di sodio ingeneratisi dalla reazione (Wöhler); oppure mescendo 3 p. di bicromato di potassa e 2 di sale ammoniaco, con aggiunta di un poco di acqua per discioglierli; svaporando a secco; calcinando il misto in crogiuolo coperto: 5° calcinando 4 p. di bicromato di potassa con 1 p. di amido, in crogiuolo; lavando il residuo con acqua per separare il carbonato alcalino formatosi, e ricalcinandolo affine di distruggere le parti-

Digitized by Google

celle carbonose; risulta di un bel verde e si usa per la pittura sulla porcellana (Barian): 6° scaldando, a fiamma di lampada, in cassula di platino o di porcellana, del bicromato di ammoniaca, succede viva reazione con incandescenza, e rimane ossido di cromo verde, che durante l'incandescenza è spruzzato per qualsivoglia direzione, e somiglia alle foglie di tè accartocciate (Böttger): 7° mescolando 48 p. di polvere da artiglieria, 240 p. di bicromato di potassa perfettamente secco, e 5 p. di sale ammoniaco ben secco, ponendole in bicchiere conico, e scaldandole accuratamente, trasportandole su lastra di ferro, ed appiccandovi il fuoco alla cima del cono con bragia accesa; si accende e brucia tutta quanta, e lavando il residuo con acqua calda e poi fredda, si ha dell'ossido di cromo cristallizzabile e verde (Böttger).

L'ossido amorfo preparato dalla calcinazione dell'idrato è di un verde scuro; se la calcinazione fu portata molto in alto, appare di verde chiaro. Se nel calcinarlo si procedette dapprima a calore moderato, indi si crebbe gradatamente fino al fortissimo, ad un punto si fa candente per evoluzione di calore proprio, e perde la solubilità negli acidi, come fa l'allumina, trattata in modo somigliante; e fu opinione del Berzelius che in allora appartenga alla modificazione del cromo inattivo. Ricalcinandolo con solfato di potassa o col nitro può essere ricondotto allo stato di solubilità negli acidi.

Sesquiossido di cromo cristallizzato. — Si può conseguire esso pure col mezzo di parecchi processi: 1° si fanno passare lentamente vapori di anidride cloro-cromica entro canna di porcellana scaldata al rosso scuro; si sprigionano ossigeno e cloro, e si depone l'ossido di cromo in cristallini minuti, fra cui s'interpongono alle volte cristalli di maggiore ampiezza. Sono di un nero verdognolo, splendenti, del peso specifico di 5,21, e tritandoli si risolvono in polvere verde. Sono isomorfi col corindone, di grande durezza, e incidono il vetro come fa il diamante (Wöhler). 2° Un altro modo per ottenere il sesquiossido di cromo cristallizzato consiste nel calcinare con rapidità per diciotto ore del bicromato di potassa; ne rimane una mescolanza di cromato neutro di potassa e di sesquiossido di cromo, la quale lisciviata con acqua fornisce l'ossido in pagliuole iridescenti (Geuther). 3° Si fa passare una corrente di gas cloro secco sul cromato di potassa, entro tubo di porcellana tenuto a rovente; il cloro è assorbito mentre si svolge ossigeno, s'ingenera cloruro di potassio, e con esso del sesquiossido di cromo, il quale rimane in lamine lunghe, fragili, splendenti, di colore verde se la temperatura fu tenuta al rosso scuro; od in cristallini duri e di colore oscuro, simili a quelli che si hanno col processo di Wöhler, se il calore fu spinto fino al rosso vivo (Fremy).

Blake trovò il sesquiossido di cromo in lamine appartenenti al sistema esagonale, fornite di splendore metallico, nelle screpolature di una fornace, la quale era stata usata lungo tempo per la preparazione del cromato di potassa dal ferro cromato.

L'ossido di cromo anidro, cristallizzato o no, è indecomponibile dal calore; è insolubile negli alcali e negli acidi; coi primi tuttavia, a temperatura gagliarda, finisce per isciogliersi, trasformandosi in cromato alcalino per assorbimento dell'ossigeno atmosferico, e perchè piuttosto l'alcali, convertendosi in sovrossido, acquista proprietà ossidanti potenti e tende ad acidificare gli ossidi metallici che gli sono misti nella massa fusa. Non soggiace a riduzione dall'idrogeno, sebbene a forte calore; ma cede al carbone, e si riduce in metallo. Non è decomposto dal solfo fuso; col solfuro di carbonio in vapore, al calore rovente, si cangia in solfuro di cromo.

Sesquiossido di cromo idrato. — Il sesquiossido di cromo salificato dagli acidi ingenera due maniere di composti, discernibili anche dal colore, essendo gli uni di tinta verde, gli altri di violacea. Per conseguenza i chimici ne fecero uno studio speciale, coll'intendimento di ottenerlo in ciascuna delle due modificazioni, e di dimostrare come l'una e l'altra corrispondessero a due gradi differenti d'idratazione. Berzelius opinò che sussistessero due idrati, isomerici fra di loro, e diversi per le proprietà; cioè la modificazione dei sali verdi, e quella dei sali violacei. Loewel suppose invece che se ne abbiano non due, ma quattro modificazioni isomeriche: la prima verde, la seconda di un azzurro viola, la terza di un rosso carmino, la quarta verde essa pure. Le prime tre sarebbero capaci di dare origine a sali neutri; la quarta non saturerebbe che per due terzi l'atomicità di un gruppo acido esatomico. Ciascuno di essi possederebbe, secondo il Lefort, uno stato speciale d'idratazione, tanto che

l'ossido verde 1° sarebbe . .	$Cr^2O^3,5H^2O$,
l'ossido azzurro violaceo . .	$Cr^2O^3,6H^2O$,
l'ossido di un rosso carmino .	$Cr^2O^3,7H^2O$,
l'ossido verde 2°.	$Cr^2O^3,9H^2O$.

Fremy, avendoli ristudiati, si attenne di nuovo alla ipotesi del Berzelius, convalidando la sua opinione con diversi fatti di non poco valore; di guisa che i chimici, seguendo ora il Fremy, si attengono alla ipotesi primitiva.

Scheffner descrisse tre modificazioni del sesquiossido di cromo, che sarebbero state isomeriche; la prima si otterrebbe facendo bollire del sesquicloruro di cromo con un eccesso di potassa, e risponderebbe (stando ad Ordway) alla formola $Cr^2O^3,4H^2O$; la seconda, trattando il cloruro con quanto basta di potassa per ridisciogliere il precipitato, indi neutralizzando con acido cloridrico l'eccedenza dell'alcali; la terza saturando un sale cromico con ammoniaca,

Digitized by Google

ed aggiungendone quanto basti ad avere l'ossido precipitato; seccato poi, avrebbe la formola $Cr^2O^3,6H^2O$. Comunque sia, diremo che i sali verdi di cromo, quando siano precipitati coll'ammoniaca, forniscono un ossido di colore azzurro verdognolo, solubile nella potassa o nella soda caustiche, adoperate in esuberanza. La quale soluzione, che è di colore verde, posta a bollire o fatta svaporare nel vuoto, depone un ossido di cromo verde, anidro, insolubile negli alcali e negli acidi. I sali violacei, quando siano precipitati coll'ammoniaca, producono un idrato azzurro violaceo, che ha di particolare la solubilità nell'acido acetico, e così pure nell'ammoniaca, in cui si scioglie a poco a poco, formando un liquido di tinta rosso-vinosa. In tal caso, se nella soluzione si contenga qualche sale, dà nascimento ai sali ammoniocromici di Fremy. Il Fremy ebbe ad osservare che bastano condizioni diverse, e minime in apparenza, per modificarlo; essendovi sufficienti l'acqua bollente, certe soluzioni saline concentrate, il contatto protratto a lungo dell'acqua fredda, la disseccazione all'aria libera o nel vuoto continuata per più giorni, una confricazione di brevi istanti, perchè perda la solubilità nei reagenti che dapprima erano capaci di discioglierlo.

Acidi del cromo.

Anidride cromica, CrO^3, ossia *acido cromico* nel linguaggio abituale. — L'anidride cromica o acido cromico che si dica, fu preparata per la prima volta da Unverdorben per la decomposizione dell'acido fluocromico col mezzo dell'acqua in piccola quantità. Si comincia dal mescolare 4 p. di cromato di piombo, ovvero 3 p. di cromato di barita con 3 p. di spatofluore privo di silice, e calcinato previamente, e 5 p. di acido solforico concentrato; si opera entro apparecchio distillatorio di piombo o di platino; si scalda dolcemente, e si sprigiona un vapore rosso di colore, il quale dev'essere condotto in recipiente di piombo contenente acqua stillata, nella quale si scioglie, o piuttosto si decompone in acido cromico ed in acido fluoridrico. Si forma una soluzione rossa, la quale si pone a svaporare fino a secco; l'acido fluoridrico si dissipa e l'acido cromico rimane puro. Qualora il gas fluocromico fosse condotto in recipiente con pochissimo di acqua, e coperto da un foglio di carta, esso si scomporrebbe ugualmente nell'atmosfera satura di vapore acquoso, e il recipiente si empirebbe di aghetti rossi di acido cromico, in massa sommamente leggiera.

Il processo descritto non è di facile esecuzione, dacchè vi occorrono vasi di molto costo, che non tutti possono possedere facilmente, per cui giova meglio valersi di quello di Maus. Si prende una soluzione di bicromato di potassa e si tratta con acido idrofluosilicico. Ne precipita del fluosilicato di potassa; si lascia il liquido a schiarire; si decanta; si concentra a secco in cassula di platino e a blando calore; si ripiglia con un poco di acqua, onde rimane indisciolto un poco di fluosilicato di potassa, e si decanta di nuovo, evitando di feltrare specialmente questa volta, perchè la carta del feltro rimarrebbe incarbonita, e si concentra di nuovo fino a cristallizzazione dell'acido cromico.

Fritzsche insegnò a prepararlo dall'azione dell'acido solforico sul bicromato di potassa. Parecchi chimici diedero speciali indicazioni per la buona riuscita del processo: noi ci restringeremo a riferire quelle fornite dal Bolley e dal Warrington.

Bolley fa sciogliere in poc'acqua bollente una quantità pesata del bicromato, e poi vi aggiunge, mentre è calda, la proporzione di acido solforico che è indispensabile necessariamente per trasformare tutta la potassa in bisolfato. Nel raffreddare il liquido si rappiglia in massa rossa e granulare di bisolfato potassico e di acido cromico aderente. Si agita per indurre il bisolfato a deporsi, e l'acido cromico rimane nella parte liquida. Questa si decanta, e poi si lava con acqua fredda il bisolfato, il quale rimane colorato di giallo, per un poco di acido cromico intrapposto. La soluzione, che contiene dell'acido cromico con un poco del bisolfato di potassa, deve essere concentrata dapprima; indi le si deve mescere un volume di acido solforico concentrato, che fa deporre l'acido cromico, il quale dev'essere seccato su porcellana sverniciata, acciò gli sia sottratto l'acido solforico aderente.

Warrington prepara una soluzione concentrata del bicromato di potassa, e le aggiunge a poco a poco 1,2 ad 1,5 in volume di acido solforico concentrato e puro. Per tale aggiunta il liquido si scalda, e nel raffreddare depone cristallizzato l'acido cromico in aghi di un bel rosso cremisi, che dovrà essere separato dall'acqua madre per decantazione, indi posto a seccare su porcellana sverniciata. Ciò nondimeno contiene un poco di acido solforico e di bisolfato di potassa, dai quali può essere purgato nella maniera seguente. Si fa sciogliere nell'acqua; si prende una parte della soluzione e si satura con bicromato di barita versatevi a goccia a goccia finchè appaia del precipitato. Procedendo con precauzione si giunge a precipitare tutto l'acido solforico senza eccedere col cromato di barita. Qualora abbiasi ecceduto col precipitante, si corregge colla parte di soluzione di acido cromico tenuta in disparte. Si feltra; si concentra in bagno maria fino a consistenza sciloppesa; poi si colloca in cassula, sotto campana, con entro altra cassula contenente dell'acido solforico concentrato. Per tal modo l'acido cromico cristallizza in bei cristalli puri, che si tolgono dall'acqua madre, che è una soluzione densa del medesimo insieme con un poco di bicromato di potassa.

Digitized by Google

Schroetter opera per altra via. Prende cromato di piombo puro e lo mesce col doppio peso di acido solforico concentrato, facendo digerire in luogo tiepido per dodici ore. Il cromato è decomposto interamente, e si depone solfato di piombo; si aggiunge acqua, si agita e si lascia in quiete. Si depone solfato di piombo bianco, mentre l'acido cromico rimane sciolto nell'acqua insieme con acido solforico eccedente. Non si può feltrare per carta; laonde si decanta e si concentra in una storta, finchè la concentrazione abbia proceduto al punto che l'acido cominci a deporsi producendo de' sussulti. Si versa caldo in una cassula di porcellana, dove cristallizza copiosamente. Concentrando l'acqua madre si ottiene una seconda quantità di acido cromico.

Finalmente altri decompongono il bicromato di barita con acido nitrico concentrato. Il nitrato di barita si depone perchè non è solubile nell'acido nitrico di grande concentrazione. Si decanta il liquido, si concentra, e si tiene al calore fino ad espellere tutto l'acido nitrico eccedente. Ma è da considerare che così facendo il prodotto non rimane privo affatto di sale baritico.

L'acido cromico puro è od in polvere rossa, od in massa lanuginosa leggiera, od in cristalli di un colore rosso scarlatto, di forma che non fu peranco ben determinata, e che paiono anidri. È deliquescente nell'aria umida, e si discioglie in poc'acqua, formando una soluzione bruna, di sapore acido astringente, che passa al giallo più o meno intenso quando si diluisce. Se facciasi concentrare blandamente la soluzione acquosa, si depone, nel raffreddare, in lunghi cristalli di un rosso chiaro, che sarebbero ottaedri allungati, e contenenti acqua di cristallizzazione, la quale si espelle scaldando con precauzione in guisa da non iscomporre l'acido mentre si fonde. Così fuso è nero finchè rimane caldo; di un rosso bruno dopo che sia raffreddato. Il suo punto di fusione è a 190°, e comincia a decomporsi a 250°, svolgendo ossigeno e lasciando un residuo bruno di cromato di cromo (ossido bruno di cromo), il quale, inalzando il calore, si riduce in sesquiossido. Altri ne assegnano il punto di fusione verso i 300°, ed aggiungono che si decompone al di sopra di questo grado, con isprigionamento di ossigeno e di vapori di acido cromico indecomposti, con residuo finale di sesquiossido verde. Se l'acido fu preparato conforme al processo di Unverdorben, cioè col fluoruro di cromo, ed è scaldato rapidamente su lamina di platino, si fonde e si decompone con isviluppo di luce viva; fenomeno che non si ottiene sperimentando quello che si ritrae dai cromati col mezzo dell'acido solforico.

Si scioglie nell'alcole; la soluzione si altera facilmente per opera del calore e della luce, con ossidazione dell'alcole e formazione di cromato di cromo bruno idratato ($2Cr^2O^3,CrO^3,9H^2O$). Quando la soluzione alcolica sia concentrata a sufficienza, si rappiglia in gelatina per la detta formazione del composto bruno.

Coll'alcole concentrato e l'acido anidro la reazione avviene vivacissima; la qual cosa si può dimostrare ponendo un cristallino di acido cromico in vetro da orologio e facendogli scorrere vicino un poco di alcole anidro; il cristallo si decompone con isviluppo di luce e rapido movimento. Con più cristalli dell'acido sui quali si stilli a goccie dell'alcole assoluto, l'alcole s'infiamma, i cristalli diventano candenti e si convertono in ossido verde di cromo. Si ottiene lo stesso fenomeno allorchè se ne introduce un cristallo nel vapore di alcole, o di alcole con etere e solfuro di carbonio. Similmente de' cristalli dell'acido anidro e ben secco, intromessi in atmosfera di gas ammoniaco secco, si scaldano ad incandescenza e si riducono in ossido verde con isprigionamento di azoto libero e formazione di vapore acquoso. Pel suo potere di ossidazione, che è potente, reagisce ossidando e riducendosi con varii composti ossidabili.

Quando si fa gorgogliare del gas acido solfidrico in una soluzione di esso, si depongono solfo e sesquiossido di cromo e s'ingenera dell'acqua; se poi si fa passare la corrente del gas solfidrico sui cristalli di acido cromico scaldati lievemente, succede manifestazione di luce viva e di calore, si forma solfuro di cromo di un grigio di ferro, si svolgono solfo libero ed acqua (Harten).

Coll'acido solforoso produce solfato di sesquiossido di cromo; collo zinco, l'anidride arseniosa, l'acido tartarico, lo zucchero e varii altri corpi organici si riduce in sesquiossido, e ciò particolarmente a caldo. Sulle materie coloranti agisce decolorandole e riducendosi pur sempre in sesquiossido; non diversamente opera coi gas putridi, onde potrebbe giovare come disinfettante fisso, a somiglianza del permanganato di potassa.

Coll'acido cloridrico opera la seguente decomposizione: quando si fa bollire si converte in sesquicloruro verde di cromo, ingenera acqua, e rende libero del cloro:

$$2(CrO^3 + 6ClH) = Cr^2Cl^6 + 6Cl + 6H^2O.$$

L'acido solforico concentrato ne discioglie delle quantità notevoli, e, da quanto pare, produce con esso parecchie combinazioni. Gay-Lussac e Bolley opinarono che quando si satura l'acido cromico coll'acido solforico concentrato, si formi il composto CrO^3,SH^2O^4, il quale, esposto all'aria umida, si risolverebbe in acido solforico di un grado maggiore d'idratazione ed in acido cromico che si deporrebbe cristallizzato. Bolley osservò di fatto che, qualora si abbia disciolto l'acido cromico nell'acido solforico monidrato, indi gli si aggiunga tanto di acqua da

Digitized by Google

ingenerare l'idrato SH^2O^4,H^2O, tosto l'acido cromico si depone cristallizzando. Schroetter osservò che l'acido solforico deve scendere alla densità di 1,55. Crescendo la proporzione dell'acqua, l'acido cromico separatosi ritorna in soluzione.

Acido percromico, Cr^2O^7? — Fu scoperto da Barreswill, che lo ottenne facendo reagire l'acqua ossigenata sull'acido cromico. Si produce un liquido di colore azzurro, il quale, dibattuto con etere, gli cede l'acido percromico, onde diventa colorato di un azzurro intenso. La soluzione acquosa azzurra si scompone in breve tempo, con isvolgimento di ossigeno. L'acido percromico s'ingenera eziandio tra il biossido d'idrogeno, l'acido solforico o l'acido cloridrico, ed il bicromato di potassa; se non che in breve si altera, sprigiona ossigeno e ne rimane dell'allume di cromo. Se il biossido d'idrogeno è in eccedenza, si separano 4 atomi di ossigeno per un atomo di bicromato. Trattando con un alcali l'acido percromico, succede pure sviluppo di ossigeno e formazione di cromato.

La soluzione eterea è molto più stabile dell'acquosa. Si ottiene con biossido d'idrogeno, acido cloridrico od acido nitrico, versandovi dell'etere ed aggiungendovi gradatamente del bicromato di potassa in soluzione. Con soluzioni eteree di ammoniaca o di un alcali organico, e la soluzione pure eterea di acido percromico, si hanno de' composti stabili abbastanza perchè, valendosi di un acido minerale, l'acido percromico sia reso nuovamente libero. La meno inalterabile di tali combinazioni è il percromato di chinina, che si scioglie nell'acqua, non si scioglie nell'etere, e si può seccare senza che si scomponga.

Aschoff osservò che la soluzione eterea, quando sia dibattuta con una soluzione molto diluita di potassa, perde assai del suo colore, mentre lo strato acquoso, che apparisce neutro perfettamente, possiede una speciale tinta di un viola azzurro, di discreta stabilità. Se l'alcali fosse in qualche eccedenza, il colore muterebbe rapidamente al giallo, e si sprigionerebbero bolle di ossigeno. Dall'esposto è palese che l'acido percromico libero è azzurro; in combinazione salina rimane sciolto in violaceo.

Storer trovò che il potere colorante dell'acido percromico è grandissimo, tanto che, avendosi sciolta 1 p. di bicromato di potassa in 30,000 a 40,000 p. di acqua, e dibattendola con etere e biossido d'idrogeno, l'etere si tinge manifestamente di azzurro. Per conseguenza raccomandò questa reazione come un mezzo squisito ad isvelare l'acido cromico; e Schoenbein la raccomandò eziandio per rendere palesi traccie piccolissime di biossido d'idrogeno nei varii liquidi.

Sebbene Aschoff abbia con alcune determinazioni fatta più probabile la composizione dell'acido percromico, secondo la formola Cr^2O^7; tuttavolta nulla si sa di bene indubitato, non avendosi potuto studiarne accuratamente i sali, stante la loro agevolissima decomposizione.

Cromati di ossido di cromo od *ossidi bruni di cromo.* — Nomi dati a certi ossidi di cromo, i quali per la loro composizione sono intermedii fra l'acido cromico e il sesquiossido di cromo, e che possono essere considerati come risultanti dalla combinazione dell'uno coll'altro.

Si ottengono o per blanda calcinazione del nitrato di cromo, o per la parziale riduzione dell'acido cromico col mezzo dell'alcole, dell'acido solforoso, dell'ossido nitrico o del solfato di protossido di ferro; per la bollitura del cromato di ammoniaca sciolto nell'acqua; per la digestione dell'acido cromico col sesquiossido di cromo in esuberanza; per lo scaldamento dell'acido cromico a 250° c. circa; ovvero anche tenendo il sesquiossido di cromo per qualche tempo a 200°, in contatto dell'aria libera. Un ossido somigliante è pure conseguito dalla soluzione di bicromato di potassa, quando si tiene esposto alla luce diretta del sole; in luogo oscuro non avverrebbe riduzione.

Questi ossidi bruni perdono acqua per opera del calore, se idratati, e si convertono in sesquiossido qualora siano portati a più alta temperatura. Si sciolgono negli acidi e formano soluzioni brune, d'onde l'ammoniaca li precipita inalterati. Cogli alcali cedono acido cromico; coll'acido cloridrico svolgono cloro.

Hanno diversa la composizione, a seconda del modo con cui furono preparati; nè si conosce distintamente per tutti quanto contengano rispettivamente di acido cromico e di sesquiossido di cromo. Quello che risulta dalla calcinazione del sesquiossido idratato all'aria, stando al Kruger, corrisponderebbe alla formola $Cr^2O^3,CrO^3 = CrO^2$, avendolo desunto da ciò che, scaldato coll'acido solforico e cloruro di sodio, svolge unicamente del cloro e non produce acido clorocromico come fanno i cromati. Un precipitato di uguale composizione si avrebbe, a detta del Berzelius, quando si unisce una soluzione neutra di acido clorocromico col cromato di potassa. Il precipitato che l'ammoniaca induce in una soluzione di solfato cromico mista con bicromato di potassa ingenera del cloro soltanto coll'acido solforico ed il cloruro di sodio. Vogel gli attribuisce la formola CrO^3,H^2O. Traube considera l'ossido nero derivante dalla calcinazione a 200° dell'acido cromico, come il cromato normale di sesquiossido di cromo

$$Cr^2O^3,3CrO^3.$$

Si scioglie nell'acqua bollente, a cui trasfonde un colore giallo dapprima, indi bruno.

Il precipitato derivante tra l'allume di cromo ed il cromato neutro di potassa, dopo seccato a 100°, sarebbe $3Cr^2O^3 + 2CrO^3 + 9H^2O$; composizione

che condividerebbe con quello che si forma dalla riduzione dell'anidride cromica coll'alcole (Traube). È insolubile nell'acqua; si scioglie nell'acido cloridrico in giallo; nell'acido nitrico e nell'acido solforico diluito e caldo, in bruno. Le soluzioni ottenute, saturandole con ammoniaca, forniscono del sesquiossido di cromo precipitato, e dell'acido cromico che rimane nel liquido. L'acido cromico in esuberanza, entro cui si fa digerire dell'idrato di sesquiossido, fornisce un residuo insolubile nell'alcole, la cui composizione corrisponderebbe alla formola

$$Cr^2O^3,4CrO^3 = Cr^2O^5 \text{ (Maus).}$$

Kopp ottenne gli ossidi $Cr^3O^6 = Cr^2O^3,CrO^3$, e $Cr^5O^9 = 2Cr^2O^3 + CrO^3$ aggiungendo del bicromato di potassa ad una soluzione d'iposolfito di soda. Si forma un precipitato bruno, che si separa lentamente a freddo, e rapidamente a caldo: nel primo caso è l'ossido Cr^3O^6; nel secondo è Cr^5O^9, il quale è in polvere voluminosa, di un giallo bruno cupo, solubile negli acidi cloridrico e solforico diluiti, insolubile nell'acido acetico. Le soluzioni producono con ammoniaca un precipitato di sesquiossido di cromo, mentre rimane cromato ammonico nel liquido. Svolge cloro coll'acido cloridrico concentrato; calcinandolo svolge ossigeno e diviene incandescente.

Quando si lava con acqua il precipitato a freddo Cr^3O^6, perde acido cromico e si riduce in Cr^5O^9.

CROMO (COMPOSTI AMMONIATI DEL) (*chim. gen.*). — Furono studiati da Fremy, e noi qui riporteremo quanto intorno ai medesimi fu esposto dallo stesso autore nel proprio *Trattato di Chimica*. Le due modificazioni isomeriche del sesquiossido di cromo reagiscono diversamente coll'ammoniaca: quella che si ottiene per opera del calore, al grado dell'acqua bollente (modificazione dei sali verdi), non le si combina, mentre l'altra che si ottiene dai sali cromici preparati a freddo o rimasti lungo tempo a temperatura ordinaria (modificazione dei sali violacei), quando è in contatto con essa, muta di colore, piglia colore violaceo e ingenera un composto ammoniato, in cui Cr^2O^3 sarebbe unito con $2AzH^3$. Scaldandolo perde ammoniaca ed acqua e si riduce in sesquiossido anidro.

I sali ammoniacali da soli non hanno azione sul sesquiossido della seconda modificazione; ma se facciasi intervenire anche l'ammoniaca, esso vi si discioglie per intero e dà nascimento a de' composti, i quali sono notevolissimi per la bellissima tinta di un rosso violaceo. I composti che si formano per tale maniera possono ottenersi separati, precipitandoli col mezzo dell'alcole, indi seccandoli rapidamente nel vuoto, affine di espellere l'alcole aderente che li altererebbe.

Il composto ottenuto col concorso del cloruro di ammonio, quando è secco, appare di un bel viola; si scioglie nell'acqua, colorandola di un rosa violaceo intenso; non manifesta i caratteri chimici che sono proprii a' suoi componenti, onde possiede appena la reazione alcalina spettante all'ammoniaca; non dà precipitato col nitrato di argento; coi reattivi comuni non mostra di contenere del cloro.

Quando poi se ne scalda la soluzione fino a che abbia bollito, i suoi componenti si rendono sensibili, perchè si disgiungono, ed in quantità le quali corrispondono ai rapporti seguenti:

$$3Cr^2O^3 + 4(ClAzH^4) + AzH^3 + \text{acqua.}$$

Prodotti risultanti dalla decomposizione dei composti di cromo ammoniati. — Un composto di cromo ammoniato che sia disciolto e rimanga per certo tempo esposto all'aria soggiace a decomposizione; si sprigiona dell'ammoniaca; si rigenera il sale ammoniacale che partecipò a formarlo; mentre si depone un composto viola insolubile, non cristallino, ma in granuli tondeggianti, trasparenti e con riflessi splendenti. Contiene gli elementi del sesquiossido di cromo, dell'ammoniaca e dell'acqua, e pel semplice intervento del calore dell'acqua bollente si scinde in

$$Cr^2O^3 + AzH^3 + 12H^2O.$$

Gli acidi non lo convertono semplicemente in sale ammoniacale ed in sale di cromo; sibbene danno origine ad una nuova base cromo-ammoniata, cui Fremy diede l'appellativo di *roseo-cromica*, nella quale 1 molecola del sesquiossido metallico è associata intimamente con 8 molecole di ammoniaca $Cr^2O^3,8AzH^3$. Essa rimane combinata coll'acido e forma dei sali particolari, detti *sali roseo-cromici*. Se, per esempio, si operò coll'acido solforico sul composto viola insolubile, si riesce alle combinazioni seguenti:

$$4(Cr^2O^3,2AzH^3) + 12SH^2O^4 = \underbrace{(Cr^2O^3,8AzH^3)2SO^3}_{\text{solfato di rosso cromamm.}} + \underbrace{3(Cr^2O^3,3SO^3)}_{\text{solfato di cromo.}} + 12H^2O$$

Il composto viola insolubile non è solo a fornire la base roseo-cromica, poichè si può ingenerare con agevolezza facendo agire a freddo gli acidi concentrati sui composti cromo-ammoniati solubili che si ottengono precipitando coll'alcole le soluzioni rosee risultanti dall'azione del sesquiossido della modificazione seconda con ammoniaca ed un sale ammoniacale.

I sali della base roseo-cromica corrispondono in generale alla formola (facendo X uguale ad un residuo acido monoatomico) $Cr^2O^3,8AzH^3,6X$.

La loro soluzione è di un roseo quasi puro; pos-

sono cristallizzare, ma quello che cristallizza con più facilità è il cloridrato $Cr^2O^3,8AzH^3,6ClH$, che si ottiene da un liquido acido, in begli ottaedri regolari. Reagendo sui cloruri di platino e di mercurio, dà origine a cloruri doppii cristallizzati.

Quando si vuole discioglierlo nell'acqua pura, si decompone ed ingenera due nuovi sali, uno che cristallizza in bei prismi dritti romboidali, e l'altro che è assai più solubile dei sali precedenti. È probabile che contengano delle basi cromo-ammoniate, diverse fra di loro. Sono composti paragonabili alle cobaltammine, ma che fino ad ora non furono studiati con sufficiente profondità.

Morland ottenne il composto

$$Cr^2(CAzS)^6,(AzH^4)^4O^2$$

con aggiungere del bicromato di potassa polverizzato al solfocianato di ammonio in fusione. Trattando la materia con acqua, rimane un composto neutro di colore cremisi, solubile nell'alcole, meno solubile nell'etere, da cui cristallizza in dodecaedri romboidali, colle faccie dell'ottaedro, e di sapore amaro, indecomponibile dagli acidi e dagli alcali a freddo, ma che è decomposto a caldo dai medesimi.

CROMO (LEGHE DEL) (*chim. gen.*). — *Lega di cromo e ferro.* — Il cromo si ha in lega col ferro riducendo col mezzo del carbone ed a temperatura elevata il cromato di ferro, ovvero arroventando al calore candente una mescolanza di ferro e di ossido di cromo puro.

Cristallizza talvolta in lunghi aghi. Somiglia per l'aspetto alla ghisa, ma è durissima, tanto che intacca corpi molto duri, non escluso l'acciaio temperato (Fremy).

Il cromo in tenuissime proporzioni ha virtù d'indurire i metalli coi quali sia combinato.

Lega di cromo e di alluminio. — Wöhler ottenne una lega cristallizzata di alluminio mescolando 1 p. di cloruro di potassio con 2 p. di sesquiossido di cromo e facendo seccare perfettamente la mescolanza, indi pigliandone 2 p. e scaldandole a rovente con 1 p. di alluminio in crogiuolo di Assia. Compiuta la calcinazione, si lascia raffreddare il crogiuolo, se ne estrae la materia, si liscivia con acqua per separarne le parti solubili, e se ne ha una lega in cristalli agbiformi, di color grigio, con eccedenza di alluminio, eccedenza che si toglie scaldandola colla soda.

I cristalli quadrangolari ottenuti dopo tali operazioni posseggono il colore dello stagno; sono splendentissimi; in contatto dell'aria assumono un color grigio di acciaio, ma senza che si ossidino. Aggredendoli a caldo coll'acido solforico concentrato, si ossidano e formano una massa verde con isviluppo d'idrogeno e di solfo liberi. Detta lega non può dirsi di solo alluminio e cromo, dacchè contiene costantemente del ferro e del silicio, sottratti dalla sostanza del crogiuolo. Woehler li analizzò, e vi trovò:

Cromo	63
Alluminio	28
Silicio	5
Ferro	3
	99

Fatta astrazione dal silicio e dal ferro che vi stanno accidentalmente, si può adunque considerare siccome composta di AlCr.

CROMO (SALI DI) (*chim. gen.*). — Gli ossidi del cromo possono dar origine a composti salini corrispondenti al loro grado di ossidazione, compresavi l'anidride cromica, la quale, come si vede altrove, facilmente può combinarsi coll'anidride solforica, colla tunstica e colla molibdica. Ma per questo caso, cioè le combinazioni di tali anidridi fra di loro, non sono considerate come composti salini.

Nei *sali di protossido*, Cr è biatomico, e simile a $\overset{\prime\prime}{Fe}$, $\overset{\prime\prime}{Mn}$ e ad altri metalli di natura e di attitudini chimiche conformi.

Sali cromosi e di protossido di cromo.

Questi sali non furono conosciuti se non dopo le ricerche di Péligot e di Moberg, e fino ad ora ottenuti in numero ristretto; per la somma facilità colla quale assorbono l'ossigeno e si convertono in sali di sesquiossido, torna difficile di averli puri, e perciò di studiarli accuratamente. I meglio conosciuti sono il doppio solfato cromoso-potassico, e l'acetato di protossido di cromo.

Solfato di protossido di cromo, o solfato cromoso, $SCrO^4$. — La polvere metallica che si ritrae dal cloruro di cromo ridotto col mezzo del potassio, quando è trattata coll'acido solforico diluito, si discioglie con isprigionamento d'idrogeno, e forma un liquido il quale possiede i caratteri dei sali di protossido di cromo. Non si potè avere il sale cristallizzato, perchè si altera durante l'evaporazione (Péligot). Quando si faccia mescolanza di tale soluzione con sale ammoniaco ed ammoniaca, esso assorbe l'ossigeno, l'ossido nitrico, l'acetilene e l'allilene, ma non l'ossido di carbonio, l'etilene e il tritilene (Berthelot).

Solfato cromoso-potassico, $SCrO^4,SK^2O^4+6H^2O$. — Cristallizza in prismi romboidali di colore azzurro, e per la composizione è analogo ai solfati doppii della serie magnesiaca. Per prepararlo si mesce una soluzione di protocloruro di cromo ed altra di solfato di potassa, aggiungendovi dell'alcole fino a che si formi un lieve precipitato, indi chiudendo la bottiglia in cui furono versati i tre liquidi, in guisa che l'aria non vi si possa introdurre meno-

Digitized by Google

mamente. A termine di una o due settimane il doppio sale si depone cristallizzato.

Quando si espongono all'aria i cristalli azzurri, inverdiscono in breve tempo, specialmente alla superficie.

Carbonato di protossido di cromo. — Moberg l'avrebbe ottenuto con aggiungere ad una soluzione di protocloruro di cromo altra di carbonato di potassa. Il precipitato che ne risulta è di colore rosso o rosso-scuro quando i liquidi sono caldi; in fiocchi gialli o di un verde azzurro quando freddi, sebbene nell'un caso e nell'altro i precipitati posseggano la stessa composizione.

Fosfato di protossido di cromo. — Stando al Moberg, sarebbe un precipitato azzurro che s'ingenera tra il fosfato di soda in soluzione ed il protocloruro di cromo. È facilmente solubile negli acidi, e passa al verde allorquando si tenga esposto all'aria.

Acetato di protossido di cromo, $(C^2H^3O^2)^2\overset{\prime\prime}{Cr},H^2O$. — Si prepara colla soluzione calda di protocloruro di cromo in cui si versa dell'acetato di soda. Il liquido nel raffreddare depone dei prismi rossi e trasparenti e splendidi, alterabilissimi all'aria, poco solubili nell'acqua fredda, solubilissimi nella calda. Per la loro facile alterabilità in contatto dell'aria, fa d'uopo che siano preparati e seccati in atmosfera di gas acido carbonico.

Si può anche ottenere questo sale senza valersi del protocloruro di cromo direttamente; e di fatto si piglia un sesquiossido di cromo in soluzione, e se ne opera la riduzione col mezzo dello zinco metallico, poi si aggiunge dell'acetato di soda, e l'acetato cromoso si depone. Similmente, in cambio del protocloruro di cromo anidro e poi disciolto nell'acqua, si può far disciogliere del cromo metallico nell'acido cloridrico, indi procedere come si disse.

È in cristallini rossi, granulosi e splendenti, poco solubili nell'alcole e nell'acqua fredda; nell'acqua calda si disciolgono meglio, ma la soluzione passa rapidamente dal rosso al verde se a caldo, al viola-azzurro se a freddo, stando in contatto dell'aria.

Per essere conservati, fa d'uopo tenerli chiusi ermeticamente in recipienti pieni di gas azoto o di acido carbonico. Così per la loro preparazione occorrono cautele speciali, in modo da impedire che l'ossigeno dell'aria non venga loro in contatto, dacchè li sopraossiderebbe. Tale azione risulta sì gagliarda, che, operando nell'aria umida, succede una vera combustione.

Sali cromici o di sesquiossido di cromo.

Ci si presentano con colore ed altre proprietà diverse, secondo che derivano da una delle modificazioni isomeriche del sesquiossido di cromo, essendo verdi o color viola, senza che per ciò la loro composizione sia mutata. Quelli che appartengono alla modificazione verde pigliano nascimento ogniqualvolta si prepara il sale di cromo alla temperatura di 100°, ovvero quando si scalda all'ebollizione un sale di colore viola sciolto nell'acqua. Gli altri, della modificazione viola, si ottengono sempre a temperatura comune, ed anzi i sali verdi, a lungo andare, finiscono per convertirsi in sali violacei. Ad esempio, il nitrato verde quando è tenuto a temperatura comune in breve passa al viola, la quale trasformazione è accelerata singolarmente dall'aggiunta di un poco di acido nitrico libero.

I sali di color violaceo cristallizzano facilmente; i verdi sono incristallizzabili; ma non è solo per tale carattere che differiscono notevolmente gli uni dagli altri. Nei sali verdi la reazione per cui ne sono precipitati gli acidi non è mai compiuta; nei sali viola, per lo contrario, riesce per intero. Il solfato verde trattato col cloruro di bario non fornisce che in parte l'acido solforico precipitato in solfato di barita, di modo che, feltrando il liquido, scaldandolo, e riaggiungendovi del cloruro di bario, succede nuova precipitazione di solfato baritico; nel solfato viola la reazione succede tutto ad una volta, a temperatura ordinaria, come coi solfati in generale.

L'ammoniaca nei sali verdi precipita l'idrato di sesquiossido di cromo, che è insolubile in un'eccedenza dell'ammoniaca stessa; nei sali viola precipita pure dell'idrato di sesquiossido, ma questo è ridissolubile nell'ammoniaca eccedente, con cui dà nascimento ad una soluzione colorata di rosso.

Il fosfato viola (che è insolubile), digerito con soluzione di nitrato d'argento, si converte agevolmente a freddo in fosfato giallo d'argento come fanno i fosfati di protossido; il fosfato verde, preparato collo scaldamento a 100° c. dal viola, non è capace di reagire col nitrato d'argento, ma si ottiene una reazione inversa mescolando fosfato d'argento e un sale verde di cromo in soluzione alquanto concentrata, e scaldando sino all'ebollizione, dacchè se ne ha un precipitato di fosfato verde, il quale si comporta in tal caso come fanno i fosfuri di sesquiossido.

Ciò premesso, verremo alla descrizione dei sali principali di sesquiossido di cromo.

Solfato viola di sesquiossido di cromo, $Cr^2(SO^4)^3 + 15H^2O = Cr^2O^3,3SO^3,15H^2O$. — Schroetter l'ottenne procedendo nel modo seguente: si pongono a digerire 8 p. di sesquiossido di cromo seccato a 100° con 8 a 10 p. di acido solforico concentrato, in recipiente che deve rimanere chiuso imperfettamente; succede un lento assorbimento di vapore acqueo dall'aria, e si forma una soluzione verde, la quale a poco a poco va inazzurrendo e si converte col tempo in massa cristallina di un bell'azzurro verdognolo. Si scioglie la massa cristallina nell'acqua, e si ag-

by Google

giunge dell'alcole, che fa precipitare il solfato viola, mentre la parte del verde non trasformato rimane nel liquido insieme coll'eccedenza dell'acido. Si ridiscioglie nell'acqua il precipitato viola, e poi vi si affonde nuovo alcole finchè si formi un lieve deposito permanente. Si stende, dopo ciò, una membrana bagnata sulla base del recipiente e vi si lega; l'acqua attraversa in forma di gas la membrana e l'alcole si va concentrando. Col tempo il solfato viola cristallizza in ottaedri regolari di un rosso viola per riflessione, e di un rosso granato per trasmissione.

Loewel ottenne il solfato viola con aggiungere 5 p. di acido cromico a 12 $^1/_2$ p. di acido nitrico concentrato e diluire con 12 $^1/_2$ p. di acqua: si fa bollire per un quarto d'ora e si lascia raffreddare, indi vi si versano 7 $^1/_2$ p. di acido solforico già allungato con 15 p. d'acqua. Raffreddata la mescolanza, vi si affondono 120 p. di alcole, si dibatte, e si seccano su carta da feltro i cristalli del sale che precipitò.

Traube lo preparò sciogliendo 1 p. di acido cromico in 1 p. $^1/_2$ di acido solforico già diluito con 4 p. $^1/_4$ di acqua. Tenendo il liquido in una cassula, in mezzo alla quale sta un crogiuolo di porcellana pieno di etere, e coprendo con campana, il vapore di etere, assorbito dalla soluzione acida, riduce l'acido cromico, ed in poche ore si ha il solfato viola formato ed in piccoli cristalli.

È solubilissimo nell'acqua, tanto che per 100 p. di esso bastano 83 p. di acqua fredda. Fu appunto per tale solubilità che lo Schroetter dovette procedere coll'alcole in concentrazione crescente affine di averlo cristallizzato.

Solfato verde, $Cr^2(SO^4)^3,15H^2O$. — Si fa disciogliere del sesquiossido di cromo nell'acido solforico concentrato, a temperatura di 50 a 60° c.; oppure si scalda ad ebollizione il solfato viola sciolto nell'acqua; od anche si scalda a 100° il solfato viola cristallizzato finchè abbia perduto 10 molecole di acqua, con che si fonde e rimane in massa verde granulosa dopo il raffreddamento, che si fa ridisciogliere nell'acqua.

Comunque si operi, si ottiene il solfato verde di cromo, il quale, per evaporazione del solvente, rimane in forma non cristallina, avente la stessa composizione del solfato viola, compresa la proporzione dell'acqua combinata.

È solubile nell'acqua in verde, e similmente nell'alcole; mentre il viola non si discioglie in azzurro nel secondo menstruo. Scaldandolo a 100° perde a poco a poco $^2/_3$ dell'acqua. Non è precipitabile per intero dai sali di barita.

Solfato rosso insolubile. — Si ottiene un solfato di cromo anidro scaldando uno dei solfati precedenti con acido solforico, fino a tanto che si veggano vapori di acido solforico a sviluppare dalla mescolanza. Qualora l'acido sia in grande eccedenza, il liquido si fa torbido e depone una polvere del colore di fiori di pesco, che sbiadisce per raffreddamento; ma se l'acido è in tenue proporzione, il sale rimane coll'aspetto di una massa fusa, trasparente, di un giallo chiaro, la quale, dopo l'evaporazione, fornisce il solfato rosso.

È insolubile nell'acqua ed in tutti gli acidi. A forte calore si scompone in acido solforoso, ossigeno e sesquiossido di cromo. Gli alcali non lo decompongono a freddo, ed anche per ebollizione la potassa non lo scompone che imperfettamente.

Solfati basici di sesquiossido di cromo.—Schrötter ottenne il solfato basico di cromo $Cr^2O^3,2Cr^2(SO^4)^3$ collo sciogliere a blando calore, nell'acido solforico diluito, l'idrato di sesquiossido di cromo, precipitato di recente e bagnato ancora, continuando fino a saturazione compiuta. Dalla soluzione verde, posta a svaporare, si ha un residuo verde, amorfo perfettamente, e che appare di un rosso scuro visto per trasmissione. Scaldato a rovente si muta in sesquiossido di cromo senza che cangi di colore; si scioglie facilmente in tenue quantità d'acqua, e tale soluzione, alla luce trasmessa, è di un rubino cupo. Diluendola con acqua e scaldando depone una polvere di colore verde chiaro, che è un sale basico.

Un altro sale basico $7Cr^2O^3,2Cr^2(SO^4)^3+36H^2O$ è quella polvere di un verde chiaro che si depone per allungamento del solfato basico precedente. Si ritrae ancora dal solfato neutro trattato incompiutamente colla potassa o colla soda.

Lavato e seccato ha l'aspetto di una polvere verde, igroscopicissima; si scioglie negli acidi, ma meno facilmente coll'inalzare della temperatura. Fatto digerire o scaldato cogli alcali caustici o loro carbonati, si decompone parzialmente e con lentezza.

Krüger preparò un terzo solfato basico di cromo $Cr^2O^3,Cr^2(SO^4)^3$ collo scaldare una soluzione di solfato neutro, finchè dal colore verde sia passato al colore di rosa. È insolubile nell'acqua.

Allumi di cromo. — Il sesquiossido di cromo, appartenente alla modificazione viola, ingenera coi solfati alcalini dei doppii solfati, i quali per la composizione e la forma cristallina sono analoghi agli allumi ordinarii. Scaldati a 100° si convertono in doppii solfati verdi, non cristallizzabili, senza che nulla si perda nei rapporti fra i loro costituenti. L'allume verde è tuttavolta pochissimo solubile nell'alcole, di modo che non si può con questo mezzo operare la separazione dei due allumi, verde e viola, con quella facilità onde si riesce pei solfati semplici dei detti due colori.

Allume viola, $Cr^2(SO^4)^3,K^2SO^4+24H^2O$. — Si prepara facendo disciogliere 150 gr. di bicromato di potassa in un litro di acqua, ed aggiungendo 250 gr. di acido solforico: raffreddata la soluzione, vi si sopraversano 60 gr. di alcole a poco a poco,

Digitized by

affine di cansare il riscaldamento soverchio della mescolanza. L'alcole si ossida per opera dell'acido cromico, e si converte in aldeide ed in acido acetico, mentre l'acido cromico si riduce in sesquiossido.

A termine di 24 ore si ha nel fondo del recipiente l'allume viola in bei cristalli ottaedrici. Qualora poi la reazione dell'alcole fosse stata troppo vivace e con riscaldamento, il liquido tenderebbe al verde, e l'allume non si deporrebbe cristallizzato che a termine di un certo tempo, il quale sarebbe necessario per la conversione dell'allume verde, prodotto dal calore, in allume viola. Un'eccedenza di acido favorisce tale trasformazione.

Si può anche ottenerlo col solfato potassico ed il solfato viola di cromo, con aggiunta di un poco di acido solforico; ovvero con una corrente di anidride solforosa in una soluzione di bicromato di potassa a cui si aggiunse 1 molecola di acido solforico per 1 molecola di bicromato. Nella reazione avviene sviluppo di calore, onde fa d'uopo mantenere raffreddato il recipiente, acciò non s'ingeneri allume verde. Altre sostanze riduttrici conducono alla formazione del detto allume, agendo sul bicromato e l'acido solforico.

L'allume viola cristallizza in begli ottaedri di un porpora cupo, e che sono di un rosso di rubino visti per trasparenza. Si scioglie in 7 parti di acqua, di colore azzurro sporco, con tendenza al rossigno; e la soluzione scaldata tra 60 ed 80° c. passa al verde, ma col tempo ritorna al viola e cristallizza. È pochissimo solubile nell'alcole, per cui è precipitato da questo liquido.

Erasi supposto che il passaggio dal viola al verde, per opera del calore, succedesse per separazione dei due solfati componenti; se ciò avvenisse, la soluzione verde e concentrata dovrebbe deporre solfato di potassa cristallizzato, cosa che non avviene (Loewel e Schroetter). Se tuttavolta si scalda l'allume viola in tubo sigillato a lampada, l'acqua di cristallizzazione si separa, mentre il sale si fonde, ed il liquido verde ottenuto depone un solfato doppio con 18 molecole di acqua.

L'allume viola lasciato per qualche giorno all'aria secca, a temperatura di 25 a 30° c., si riduce pure a 18 molecole d'acqua e piglia il colore lilla. Seguitando a scaldare fino a 100° perde nuov'acqua e volge al verde; e seguitando il calore gradatamente fino a 350°, tutta l'acqua rimane espulsa senza che il sale si liquefaccia per fusione. L'allume anidro è di color verde, si discioglie senza residuo nell'acqua bollente. Talvolta verso i 350° diventa di un giallo verdiccio tutto ad un tratto, senza perdita di peso, ed in allora non si dimostra più capace di sciogliersi nell'acqua.

Altri aggiungono che a 200° perdette già 22 molecole di acqua, e con ciò divenne insolubile nell'acqua fredda, solubile a poco a poco nella bollente; che tra 300 e 400° diventa quasi insolubile negli acidi, e che oltre il detto grado si converte in sottosale.

Allorquando si versa a goccie una soluzione di allume di cromo nell'ammoniaca, mantenuta in eccedenza, una parte dell'idrato di sesquiossido di cromo precipita in verde grigio, mentre l'altra parte rimane sciolta in rosso, ma liquida. Tale precipitato verde ottenuto differisce dal sesquiossido verde comune, perchè dà nascimento ad una soluzione rossa coll'acido solforico, nè la soluzione passa al verde che prossimamente all'ebollizione. Se poi si decompone l'allume con ammoniaca insufficiente per ridisciogliere il precipitato, l'idrato che se ne ritrae è di un viola grigio; lavato e seccato nell'ammoniaca per più giorni, passa al viola puro, e forma coll'acido solforico una soluzione rosso di vino, che scaldata a 100° inazzurrisce senza mai farsi verde. Versandovi ammoniaca se ne ha un precipitato viola, ma ne rimane del disciolto e colorato di rosso. Il carbonato di soda dapprima non v'induce precipitato, ma col tempo v'ingenera un precipitato viola; il solfato, pure di soda, vi fa un precipitato viola, il quale muta al verde per bollitura.

Allume di cromo verde. — Notammo di sopra che risulta dallo scaldamento dell'allume viola, e dicemmo che è incristallizzabile e pochissimo solubile nell'acqua.

Quando s'introducono piccole verghe di ferro ben terso entro una grossa canna di vetro, chiusa in un estremo e piena di soluzione di allume di cromo verde, si svolgono dal ferro bolle d'idrogeno; la soluzione rimane verde e nulla depone. Scorsi parecchi giorni, se ne ha una massa gelatinosa e verde. In questa reazione il ferro sottrae dell'acido all'allume, e si ossida a scapito dell'acqua, da cui sprigiona idrogeno. La materia gelatinosa è un sale basico di cromo.

Uguali reazioni si hanno con soluzioni di sesquicloruro di cromo.

Una soluzione verde di allume di cromo versata a goccie in matraccio pieno per buona parte di grossa granaglia di zinco, e che si chiude immediatamente con sovero portante una cannuccia piegata per raccogliere i gas sotto campana, fornisce bolle d'idrogeno che si vanno succedendo con rapidità. Lo sviluppo dell'idrogeno si va rallentando; la soluzione dal verde passa all'azzurrognolo, e dopo alcuni giorni si fa trasparente e di un bellissimo azzurro, mentre si depone un precipitato copioso in fiocchi verdi e gelatinosi, che solo si addensano insieme a poco a poco: il solfato di sesquiossido di cromo è convertito in solfato di protossido, che colora di azzurro il liquido. Vi sono insieme i tre solfati di zinco, potassa e protossido di cromo, e sul metallo indisciolto

Digitized by Google

si depongono cristalli di solfato doppio di zinco e potassa. Dunque lo zinco operò quella riduzione a cui non fu capace il ferro coll'esperienza citata precedentemente. La soluzione si scolora col tempo e depone un solfato basico verde di sesquiossido di cromo.

Allume cromo-sodico, $Cr^2(SO^4)^3,Na^2SO^4+24H^2O$. — Si prepara con aggiungere cautamente dell'alcole ad una soluzione di 2 molecole di bicromato di soda per 4 molecole di acido solforico. È assai più solubile del corrispondente allume di potassa, nè si può ottenere in cristalli sviluppati regolarmente. Posto nel disseccatore, rimane in forma di una massa violacea. A 100° perde 16 molecole di acqua, e rimane in istato di un doppio sale verde con 8 molecole di acqua.

Doppio allume di cromo e di allumina,

$$Cr^2(SO^4)^3,Al^2(SO^4)^3,2K^2SO^4+48H^2O.$$

Si ottiene colla mescolanza per equivalenti uguali dei due allumi di cromo e di allumina, e ponendo il liquido a svaporare.

Cristallizza in ampii ottaedri di colore ametista scuro. Facendone bollire la soluzione soggiace a scomposizione, e nel raffreddare depone cristalli di allume di allumina.

Allume di cromo ammoniacale,

$$Cr^2(SO^4)^3,(AzH^4)^2SO^4+24H^2O.$$

Si prepara come il corrispondente allume di cromo e potassa, cioè unendo in soluzione il solfato di sesquiossido di cromo a quello di ammoniaca, ovvero col cromato acido di ammoniaca, l'acido solforico e l'alcole.

Cristallizza in isplendidi ottaedri di color rosso di rubino, che per triturazione danno una polvere di un azzurro di lavanda. È meno solubile dell'allume cromico-potassico, ed ha il peso specifico di 1,738. Quando si fa mescolanza delle soluzioni concentrate del solfato viola di cromo e del solfato di ammoniaca si depone in polvere cristallina di un azzurro di lavanda, cioè del colore dell'allume stesso quando è in più grossi cristalli e polverizzato. L'alcole non lo precipita dalla soluzione acquosa.

I cristalli sono lievemente efflorescenti in contatto dell'aria, si fondono a 100° perdendo 18 molecole di acqua, e il residuo si solidifica in massa verde e gommosa con 6 molecole di acqua combinata, corrispondendo alla modificazione verde del solfato cromico. A 200° c. svaniscono le 6 molecole di acqua restategli, e rimane il sale verde ed anidro. Altri dicono che perde quest'acqua a 300°.

La soluzione dell'allume viola, preparata a freddo, passa a 75° nella modificazione verde ed in allora non è cristallizzabile; quando poi si lascia a sè per un certo numero di giorni dopo il raffreddamento, ripiglia col tempo il colore primitivo, e con ciò riacquista la proprietà di cristallizzare.

L'allume di cromo ammoniacale, misto in soluzione con allume comune di ammoniaca, produce per cristallizzazione il *doppio allume cromico-alluminico ammonico*, che somiglia per le proprietà al sale corrispondente di cromo, allumina e potassa.

Solfito di cromo, $2Cr^2O^3,3SO^2,16H^2O$. — Danson l'ottenne dalla soluzione del sesquiossido di cromo nell'acido solforoso, aggiungendole dell'alcole, che lo precipita in polvere gialla, o, scaldando, in polvere di un giallo verdognolo, la quale perde anidride solforosa per iscaldamento. Berthier consigliò questo mezzo per separare il ferro dal cromo, dacchè l'ossido di ferro non è disciolto dall'acido solforoso.

Lo stesso Berthier osservò che allorquando si fa passare una corrente di gas solforoso in una soluzione di cromato potassico, s'ingenera un precipitato bruno, che gradatamente passa al verde, e poi si scioglie pure in verde e depone in ultimo un sale basico nel raffreddare.

Iposolfato di cromo, $Cr^2S^6O^{12}$. — L'iposolfato di cromo si produce dallo sciogliere l'idrato di sesquiossido di cromo nell'acido iposolforico. Svaporando il liquido, se ne ha un residuo verde e di aspetto gommoso.

Nitrati di cromo. — Si conosce il *nitrato neutro* ed un *nitrato basico*.

Il nitrato neutro $Cr^2(AzO^3)^6,9H^2O$ si ottiene collo sciogliere l'idrato di cromo nell'acido nitrico. La soluzione è azzurra alla luce riflessa, e rossa alla trasfusa; quando è svaporata si secca in una massa gommosa e screpolata di colore verde scuro sì per riflessione che per trasmissione. Tenuta per alcune ore a scaldare sopra bagno maria, perde una parte della sua solubilità, e ciò che si scioglie forma un liquido bruno (Hayes). Ordway assicura che il nitrato può cristallizzare, sebbene con difficoltà, dalla soluzione acquosa, calda e concentrata in prismi rombici obliqui, di colore porpora, con 9 molecole di acqua, e che a 37° si fonde in un liquido verde, il quale bolle a 126°,5. Coll'acqua fredda forma una soluzione porporina che passa al verde allorchè si scalda.

Nitrati basici. — Il nitrato neutro di cromo può sciogliere dall'idrato di sesquiossido di cromo; e la soluzione rimane chiara finchè nel liquido sono contenuti $8Cr^2O^3$ per $6AzHO^3$; con aggiungere un alcali cautamente al nitrato neutro, due terzi dell'acido possono essere sottratti senza produrre un torbido permanente. Il nitrato neutro cristallizzato, tenuto in bagno maria finchè la diminuzione del peso giunga a 39 per 100, fornisce un liquido vischioso, verde scuro, molto solubile nell'acqua, composto di $Cr^2O^3,Az^4O^{10},12H^2O$: seguitando a scaldare, si separa nuov'acido e nuov'acqua, e il nuovo residuo spugnoso, facilmente solubile nell'acqua, e la soluzione bruna contengono cromato e nitrato di cromo (Ordway).

Digitized by Google

Si avverte che la soluzione del sesquiossido di cromo nell'acido nitrico a freddo contiene

$$Cr^2O^3,4AzHO^3,$$

e quando è saturata a caldo contiene

$$2Cr^2O^3,6AzHO^3.$$

Da questa l'alcole con etere precipita dell'idrato di sesquiossido di cromo, mentre nel liquido rimane disciolto del nitrato neutro azzurro.

Carbonati di sesquiossido di cromo. — Quando si versa una soluzione di un carbonato alcalino in un sale neutro di cromo si ha un precipitato di colore verde grigio, che ha per formola $4Cr^2O^3 + CO^2 + 3H^2O$, e che si scioglie in un'eccedenza del carbonato alcalino.

Wallace considera il precipitato che un carbonato alcalino induce nel sesquicloruro di cromo come formato da $Cr^2O^3,CO^2,4H^2O$ allorchè fu seccato a 100°.

Parkmann avrebbe ottenuto il carbonato Cr^2O^3,CO^2 dall'allume di cromo precipitato col mezzo di un carbonato alcalino. Operando con soluzioni bollenti, il precipitato sarebbe Cr^2O^3,CO^2.

È opinione di Debrey che non si conoscano veramente, come pel ferro e l'allumina, carbonati di sesquiossido di cromo di composizione ben definita. Quando si precipita un sale cromico con un carbonato alcalino, dic'egli, si hanno precipitati in cui si trova costantemente del carbonato alcalino aderente, e però deve supporsi che i carbonati basici di cromo siano piuttosto mescolanze di ossido di cromo e di carbonato alcalino.

Fosfati di cromo. — Nel Trattato di chimica del Berzelius è detto che il fosfato di cromo Cr^2O^3,Ph^2O^5 è di colore verde smeraldo, e si discioglie facilmente in un'eccedenza di acido fosforico. Lasciando a svaporare spontaneamente la soluzione acida, il fosfato rimane coll'aspetto di una massa verde ed amorfa, ridissolubile nell'acqua. Col solfato viola di cromo ed il fosfato di soda si avrebbe un precipitato di un azzurro grigio $Cr^2O^3,(Ph^2O^5)^3$, il quale è ridissolubile in viola dagli acidi. Coll'allume viola ed un poco di fosfato di soda nasce un precipitato voluminoso, che si trasforma col tempo in precipitato cristallino di fosfato di cromo viola.

Rammelsberg affermò che si possono ottenere due fosfati cristallini, ciascuno con proporzioni di acqua diverse, secondo che il liquido d'onde si producono sia più o meno acido, usando pel primo poca quantità di fosfato di soda per reagire coll'allume viola, poi feltrando, ed aggiungendo al feltrato nuova quantità di fosfato alcalino, tanto da precipitare quasi tutto il cromo. Il primo, che è fosfato viola di sopra accennato, avrebbe per formola $Cr^2(PhO^4)^2 + 12H^2O$; il secondo, $Cr^2(PhO^4)^2 + 10H^2O$. Debray non riuscì mai a conseguire che il primo. Rammelsberg sarebbe riuscito ad un terzo fosfato $Cr^2(PhO^4)^2 + 6H^2O$, stillando a goccie una soluzione di allume di cromo in grande eccesso di fosfato di soda. Tale composto è verde, fioccoso, molto suddiviso, di modo che attraversa facilmente i pori della carta.

Il fosfato viola esposto al calore si converte in fosfato verde, incapace di decomporre totalmente il nitrato di argento, come fa il fosfato viola.

Il fosfato verde può essere preparato eziandio per doppia decomposizione, a caldo, ed avrebbe per formola, stando allo Schwarzenberg $(Cr^2O^3)^2(Ph^2O^5)^3 + 7H^2O$, dopo che fu seccato a 130°. È di un verde chiaro.

Un *metafosfato di cromo*, $Cr^2O^3,(Ph^2O^5)^3$, fu preparato da Maddrell collo svaporare a secco una soluzione di ossido di cromo nell'acido fosforico in esuberanza, indi scaldando a 316°. È verde ed anidro, perfettamente insolubile nell'acqua e negli acidi.

Un *pirofosfato di cromo* $(Cr^2O^3)^3,(Ph^2O^5)^3$ si ottiene allorchè si versa una soluzione di pirofosfato di soda in altra di allume viola di cromo. A temperatura ordinaria ha l'aspetto di un precipitato rosso lucido, ma qualora si operi coi liquidi bollenti è di colore verde pallido. È solubile in soluzione concentrata di pirofosfato di soda, negli acidi minerali forti, nell'acqua inacidita con acido fosforico (dai quali è precipitato amorfo per mezzo della bollitura), ed in una liscivia di potassa caustica. A 100° passa al verde cupo, ma spingendo il calore più in alto torna ad impallidire. Quando è idrato contiene $7H^2O$ (Schwarzenberg).

Arseniato di cromo. Vedi vol. II, pag. 525.

Fosfito di cromo. — Precipita da una soluzione di sesquicloruro di cromo quando si tratta col fosfito ammonico. Ha l'aspetto di una polvere verde e voluminosa, che svolge idrogeno puro allorchè si scalda a temperatura conveniente.

Clorato di cromo (ignoto).

Bromato di cromo. — Preparato da Rammelsberg con mescolare una soluzione di solfato di sesquicloruro di cromo con altra di bromato di barita. Rimane un liquido verde, che, posto a svaporare, si scompone svolgendo bromo e fornendo a residuo dell'acido cromico.

Nella doppia decomposizione non precipita compiutamente, qualora non si scaldi il liquido.

Iodato di cromo. — Berlin, precipitando una soluzione di sesquicloruro di cromo coll'iodato di soda, ebbe una polvere di un azzurro pallido, che si considera come iodato di sesquiossido di cromo, ma non fu studiato.

Borato di cromo. Vedi vol. III, pag. 289.

Silicato di cromo (non fu descritto).

Seleniato di cromo e potassio o *allume selenico di cromo.* — Wohlwill lo ottenne da una mescolanza di bicromato di potassa e di acido selenico, a cui aggiunse dell'alcole e tenne a blando calore. Scorso

Digitized by Google

un certo tempo, si depone cristallizzato dal liquido.

Selenito di cromo (è ignoto).

Tellurato di cromo. — Ha l'aspetto di un precipitato fioccoso, grigio-verde per riflessione, rossigno per rifrazione e solubile in un'esuberanza di sale di cromo. Non diventa solubile se non allorquando nella precipitazione tutto il sale di cromo, da cui fu prodotto per doppia decomposizione, non sia interamente decomposto.

Tellurito di cromo. — Precipitato voluminoso di un colore verde-grigio pallido.

Vanadato di cromo (non è descritto).

Molibdato di cromo. — Il molibdato di cromo non è conosciuto in istato libero. Si conoscono dei doppii sali formati di molibdato potassico, o molibdato ammonico combinati col molibdato di cromo, di cui sarà trattato altrove (*vedi* MOLIBDATI).

Acetati di sesquiossido di cromo. — Lo studio di questi composti è dovuto ad Ugo Schiff, a Ordway ed a Schutzenberger.

Acetato neutro, $Cr^2(C^2H^3O^2)^6+2H^2O$. — Allorquando si fa agire l'acido acetico sul sesquiossido di cromo idrato, ne risulta un liquido verde, da cui si ottiene per evaporazione una massa cristallina, che somiglia al verde rame. Seccandolo a 80° ha la formola riportata di sopra.

L'acetato neutro è insolubile nell'alcole. La soluzione acquosa, che è verde per riflessione, appare rossa per trasparenza. Non è decomposto dall'acqua di calce, nè per via di bollitura. Coll'ammoniaca precipita dell'idrato di cromo solubile in un'eccedenza di reattivo.

Acetato basico, $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4\\(HO)^2\end{matrix}\right\}Cr^2$. — Allorquando si piglia dell'acetato neutro in soluzione e si fa scaldare a lungo, per più giorni, con un'eccedenza di idrato di sesquiossido di cromo, il liquido si fa di colore più cupo, perde la reazione acida, e fornisce per evaporazione una polvere verde, solubile nell'acqua, e della composizione già espressa.

Ordway asserì di essere riuscito a preparare un *acetato tribasico di cromo;* ma Ugo Schiff non potè riprodurlo, nemmeno facendo digerire per dieci giorni, in bagno maria, una soluzione dell'acetato neutro coll'idrato di cromo in esuberanza.

Acetotetracloruro di cromo,

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^2\\Cl^4\end{matrix}\right\}Cr^2+4H^2O.$$

Schiff lo conseguì collo sciogliere il tetracloruro basico di cromo nell'acido acetico concentrato. È un sale di agevole alterabilità, che perde acido acetico al dissotto dei 100° c. Il nitrato d'argento non lo precipita che lentissimamente a freddo, e l'acido acetico non è talmente mascherato nel detto sale, che non fornisca etere acetico allorquando si scalda con un misto di acido solforico e di alcole.

Diacetosolfato di cromo, $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^2\\(SO^4)^2\end{matrix}\right\}Cr^2$. — Schiff lo preparò col bisolfato basico di cromo sciolto nell'acido acetico. È un sale cristallino, che rimane anidro a 100°, e perde acido acetico al di là della temperatura mentovata.

Pentacetonitrato di cromo,

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^5\\AzO^3\end{matrix}\right\}Cr^2+2H^2O.$$

Si prepara una soluzione d'idrato di sesquiossido di cromo nell'acido acetico in lieve eccesso, ed una uguaimente dell'ossido di cromo nella proporzione strettamente necessaria di acido nitrico per discioglierlo. Si fa mescolanza dei due liquidi, si concentra e si lascia a sè la soluzione concentrata.

In breve si depone una cristallizzazione copiosa di un sale verde cupo, che si purifica facendolo ridisciogliere o nell'acqua o nell'acido acetico cristallizzabile. È in lamine voluminose di un verde cupo; scaldato a 300° c. svolge vapori nitrosi, e fornisce un residuo di un giallo sporco, solubile compiutamente nell'acqua, e da cui l'acetato di piombo precipita cromato di piombo. A temperatura più elevata il residuo giallo si fa verde per la riduzione dell'acido cromico in ossido, operata dall'acetato di cromo rimanente. Ciò non ostante si scioglie parzialmente in azzurro nell'acqua.

CROMO (SOLFOSALI DI) (*chim. gen.*). — Non sono molti i solfosali, fino ad ora conosciuti, del cromo.

Solfoarseniato di cromo, $(Cr^2S^3)^2(As^2S^5)^2$. — Tanto in istato neutro, quanto in istato basico è di un giallo sporco, e dopo che fu seccato, di colore arancione impuro.

Solfoarsenito di cromo, $(Cr^2S^3)^2(As^2S^3)^3$. — Precipitato di un giallo grigio sporco, il quale dopo la disseccazione si fa di un giallo verdognolo. È fusibile, e per la fusione si sublima del solfuro d'arsenico, mentre il residuo rimane coll'aspetto di una materia fusa, di un grigio cupo, splendente, e forma una polvere di un grigio nerognolo, che tende alquanto al verde. A temperatura più elevata perde nuova quantità di solfuro di arsenico, con residuo di una materia polverosa e grigia, somigliante al solfuro di cromo, che piglia il lustro quando è battuta, fina al tatto, e che si stende facilmente sulla pelle. Detta materia non è scevra di arsenico, di modo che scaldandola all'aria si accende con isviluppo di anidride arseniosa e solforosa, e residuo di sesquiossido di cromo anidro.

Solfocarbonato di cromo, $Cr^2S^3(CS^2)^3$. — È un precipitato di colore grigio verdognolo, somigliantissimo all'ossido di cromo tanto da non poternelo discernere pel semplice aspetto. Distillandolo si sdoppia in solfuro di carbonio ed in solfuro di cromo bruno, che arde con vivacità quando sia calcinato in contatto dell'aria, trasformandosi in sesquiossido di cromo.

Digitized by Google

Solfomolibdato cromico, $Cr^2S^3(MoS^3)^3$. — Precipitato bruno cupo, il quale, dopo che fu seccato, passa al verdognolo.

Persolfomolibdato cromico. — Precipitato rosso cupo.

Solfotunstato cromico, $Cr^2S^3(TuS^3)^3$. — Si prepara per doppia decomposizione. Si discioglie in bruno verdognolo nell'acqua. Concentrandone la soluzione, il solfosale si depone nella forma di un precipitato bruno verdastro e fioccoso.

CROMO (COMPOSTI INDUSTRIALI DEL) (*chim. tecn.*). — Il cromo quando è in combinazione, coll'ossigeno principalmente, in istato di acido, di ossido, o di sale, giova in parecchie arti come materia ossidante e come materia colorante, dacchè possiede tanto per un verso quanto per l'altro un potere gagliardo di ossidazione e di coloramento, ed i colori a cui dà origine sono di bella tinta e non facilmente trasmutabili dagli agenti atmosferici. Però la fabbricazione de' suoi composti è oggetto che appartiene all'industria più che ai laboratorii di chimica, esclusi i casi nei quali si vogliano puri per reazioni ed operazioni dirette alle indagini scientifiche.

Noi diremo di ciascuno de' suoi composti che ricevettero qualche applicazione utile, esponendo i particolari dei processi diversi con che sono preparati in grande.

Il minerale da cui si estrae il cromo comunemente è il *cromito di ferro*, o *ferro cromato*, d'onde si ottiene in istato di cromato alcalino, che poi si trasforma, secondo i casi, in acido cromico, in ossido di cromo od in altra combinazione industriale. Del modo d'intaccarlo, di estrarne il metallo utile, diremo allorchè si tratterà della preparazione dei cromati di potassa e di calce, poichè per una certa regolarità di esposizione crediamo opportuno di cominciare a discorrere dell'acido cromico.

Acido cromico, sua preparazione ed usi. — In CROMO (COMBINAZIONI COLL'OSSIGENO) è descritto l'acido cromico circa alle sue proprietà fisiche e chimiche. Ivi è detto come si dimostri molto facile, in contatto dei corpi avidi di ossigeno, di cederne loro una parte, riducendosi in sesquiossido; e come ciò faccia colle sostanze inorganiche ed organiche, per cui fu annoverato giustamente tra gli ossidanti gagliardi.

Per ottenerlo si fa uso del cromato di piombo posto a digerire a blanda temperatura e per un certo tempo coll'acido solforico, ovvero del bicromato di potassa trattato col detto acido; ma difficilmente riesce scevro di acido solforico seguendo la prima maniera, e libero di solfato potassico valendosi della seconda; impurezze che sono rare volte di nocumento per quei casi nei quali si adopera in qualche industria. Ciò non sarebbe, quando si avesse da porre in opera nelle reazioni chimiche.

Watt il giovane preferisce di estrarlo dal cromato di barita. A tale effetto lo scioglie nell'acido nitrico concentrato, aggiunto in abbondanza; si forma nitrato di barita. Il nitrato di barita essendo poco solubile nell'acido nitrico concentrato, si separa cristallizzato, e l'acido cromico rimane nella parte liquida. Si decanta; si getta la poltiglia cristallina sopra imbuto con viluppo d'amianto sul punto d'onde comincia il collo, e così il liquido cola abbasso; non potrebbesi adoperare un feltro di carta o di tela, perchè l'acido cromico lo distruggerebbe, convertendosi esso medesimo in sesquiossido. Si svapora il liquido fino a secco, con che l'acido nitrico volatilizza e rimane il solo acido cromico. La concentrazione è poi utile che si faccia in apparecchio distillatorio, affinchè l'acido nitrico possa essere raccolto per nuove operazioni. Prima che tuttavolta si passi alla decantazione del liquido contenente l'acido cromico, è opportuno che si assaggi per conoscere se non contenga del nitrato di barita, al quale effetto se ne piglia qualche goccia, si diluisce con acqua e si sperimenta con un solfato in soluzione; se formasi torbido o precipitato di solfato di barita, per espellere il nitrato di barita dall'acido cromico si dovrà aggiungere un'altra porzione di acido nitrico forte, che ne lo farà deporre.

L'inconveniente del processo descritto sta in ciò, che occorre molto acido nitrico che sia concentrato. Quando quest'acido sia puro, anche l'acido cromico rimane privo d'impurezze.

Bolley indicò un altro processo. Consiste nel prendere una quantità pesata di bicromato di potassa, scioglierlo a caldo in meno che si può di acqua, e mescolarlo con proporzione di acido solforico tale che ne possa trasformare tutta la potassa in bisolfato. La mescolanza nel raffreddare si rassoda in massa granulosa di colore rosso, formata di bisolfato di potassa impregnato di acido cromico libero. Si agita con bacchetta di vetro finchè il bisolfato sia raccolto al fondo; si decanta il liquido, e si lava il residuo più volte con acqua fredda. Rimane del bisolfato di potassa, tinto di giallo per un poco di acido cromico aderente. L'acqua di lavacro non è da mescolare col liquido primo, perchè il bisolfato di potassa, che è lievemente solubile nell'acqua fredda, per lavacri prolungati tende a disgiungersi in solfato neutro ed in acido solforico libero. Frattanto l'acido cromico ottenuto per concentrazione contiene tenui quantità di bisolfato di potassa, da cui si separa, precipitando esso acido con ugual volume di acido solforico concentrato, nel quale è poco solubile, mentre il bisolfato potassico vi rimane disciolto.

L'acido cromico può essere eziandio preparato col cromato di barita e l'acido solforico in quantità sufficiente per precipitare tutta la barita (vol. III, p. 67).

Google

Preparazione dei cromati alcalini.

Si preparano dall'ossidazione del ferro cromato, di cui devesi in precedenza avere fatto l'assaggio, o valendosi di uno dei due metodi indicati da Calvert (vedi pag. 314), oppure dell'altro di Blodget Brigton, pure descritto altrove (pag. 311), e ciò per sapere in precedenza quanto di prodotto utile si debba conseguire.

Antico processo per la preparazione dei cromati alcalini. — Il processo più antico per la preparazione dei cromati di potassa consisteva nel prendere il minerale, polverizzarlo finamente, mescolarlo con metà peso di nitro in polvere grossetta, indi calcinare la mescolanza dentro fornace di riverbero per alcune ore, avendo cura di rimestare di frequente. Raffreddata la materia, si lisciviava con acqua, e se ne otteneva una soluzione gialla di cromato neutro di potassa, che si deponeva in granelli cristallini. Questi si ridiscioglievano nell'acqua e si lasciava la soluzione a svaporare con lentezza, affine di avere il sale in cristalli regolari.

Aggiungendo al cromato neutro in soluzione un acido forte, per lo più il nitrico, si formava il bicromato di potassa. Concentrando il liquido cristallizzavano il bicromato ed il nitro in cristalli separati, che si cernevano ponendo a parte quelli del bicromato per farlo disciogliere e cristallizzare una seconda e terza volta, acciò fosse puro.

Perfezionamento all'antico processo. — Fu migliorato questo processo, dapprima sostituendo ad una porzione del nitro una quantità equivalente di carbonato di potassa; indi sopprimendo il nitro, e valendosi di sola potassa; calcinando in fornace di riverbero, al libero e rinnovato contatto dell'aria. Il nitro fu primamente prescelto per convertire il sesquiossido di cromo del minerale in acido cromico, ed il protossido di ferro in sesquiossido; colla potassa del nitro decomposto s'ingenerava il cromato alcalino solubile, mentre l'ossido di ferro restava indisciolto. Il carbonato di potassa fu poscia sostituito, anche solo, perchè l'alcali, a temperatura elevata, tende a convertirsi in sovrossido, e ciò particolarmente in contatto di ossidi metallici acidificabili; onde adunque tra esso, l'ossigeno dell'aria, gli ossidi di cromo e di ferro succede tale reazione, che il cromo si acidifica e il ferro si perossida, come notammo.

Processo di Carlo Watt per la fabbricazione dei cromati alcalini. — Carlo Watt il giovane verificò che allorquando si unisca della calce al minerale, può associarglisi o nitro, od anche solfato di potassa, dacchè la calce impadronendosi dell'acido solforico e rendendo libera della potassa, dà modo che questa operi all'ossidazione del cromo e del ferro. Si macina il solfato di potassa e si mescola intimamente col ferro cromato in fina polvere, si aggiunge la calce, la quale deve essergli pure mescolata con diligenza. Ciò eseguito, si passa a calcinarla al rosso gagliardo per quattr'ore continue, in fornace talmente costruita, che rimangano esclusi dallo spazio in cui è contenuta i prodotti di combustione derivanti dal carbone, e si riesca al grado conveniente di temperatura. La quale dev'essere spinta molto innanzi, poichè, qualora non raggiungesse un dato grado, superiore a quello con cui si opera col minerale e il nitro, la decomposizione voluta non avrebbe compimento. Si dovrà mischiare la materia di mezz'ora in mezz'ora, acciò senta l'azione del calore in ogni sua parte.

Due processi immaginati da Tilghmann. — Tilghmann pubblicò due processi diversi per la fabbricazione dei cromati alcalini. Il primo consiste nell'unire al minerale polverizzato un doppio peso di creta calcare in polvere, e farne pasta dura con acqua, la quale poi si conforma in palle di 2 ½ centim. di diametro, che si seccano accuratamente e s'introducono entro storta cilindrica e verticale con cloruro di sodio o cloruro di potassio, secondo che si voglia il cromato dell'uno o dell'altro metallo alcalino. Al fondo della storta è connesso un tubo per cui è condotta una corrente di vapore ad alta temperatura. Un secondo tubo o condotto è annesso eziandio alla storta, per cui s'intromette tant'aria atmosferica da essere sufficiente per convertire l'ossido di cromo in acido cromico. Succede decomposizione tra l'ossido di cromo, il cloruro alcalino, l'ossigeno e l'acqua, onde s'ingenera cromato alcalino e acido cloridrico:

$$\underbrace{Cr^2O^3}_{\text{ossido di cromo}} + \underbrace{4KCl}_{\text{cloruro di potassio}} + \underbrace{3O}_{\text{ossig.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{acqua}} = \underbrace{2(CrO^4,K^2)}_{\text{cromato di potassa}} + \underbrace{4HCl}_{\text{acido cloridrico.}}$$

L'operazione è a termine allorquando la corrente gasosa che esce fuori dalla parte superiore della storta non porta più seco acido cloridrico, ma semplicemente delle particelle saline. Si fa uscire dalla storta il prodotto della calcinazione, si lascia raffreddare, si liscivia con acqua fredda, e dalla soluzione concentrata il cromato alcalino cristallizza.

Nel secondo processo Tilghmann si valse del feldispato, ossia silicato di allumina e di potassa, che associa alla calce ed al minerale e porta a temperatura elevata in un'atmosfera ossidante. Si rendono dapprima in polvere i singoli ingredienti, e si mescono nelle proporzioni di 4 p. in peso di feldispato, 4 p. di calce ed una quantità equivalente di carbo-

Digitized by Google

nato, ed una parte di minerale di cromo. Si stende la mescolanza sul pavimento di un forno di riverbero e si mantiene al calore rosso di mattoni per 18 a 20 ore, rimovendo di tempo in tempo acciò riceva il calore equabilmente per tutta la massa. L'aria deve essere rinnovata entro lo spazio del forno, senza che le si mescano i prodotti della combustione, affinchè si mantenga ossidante, e la temperatura dovrà essere non troppo spinta in alto, acciò la materia non soggiaccia ad un principio di fusione, e perciò non rimanga porosa. Si fa un assaggio per conoscere se il cromo del minerale si trasformò in cromato di potassa, ed allorquando la trasformazione è a termine, si trae fuori dalla fornace e si liscivia.

Processo di Swindell. — Swindell unisce al minerale di cromo un peso uguale di cloruro di sodio, di cloruro di potassio, d'idrato di calce, e poi calcina in forno di riverbero dal rosso vivo fino al calore bianco, e introduce una corrente di vapore sulla massa in fusione, mescolando la materia per dieci a quindici minuti. Si continua a scaldare fino a trasformazione compita, e se ne ha cromato di potassa, di soda e di calce, mentre il ferro e il cloro vaporizzarono in istato di sesquicloruro di ferro.

Processo di James Booth. — James Booth di Filadelfia, nel 1852, fece conoscere un altro processo per ottenere il cromato di potassa, in cui l'ossidazione della mescolanza è notevolmente accelerata. Nei processi fino ad ora descritti il ferro cromato riceve ossigeno tanto perchè il sesquiossido di cromo si converte in acido cromico, quanto perchè il protossido di ferro passa a sesquiossido; ne consegue che il ferro, sottraendo ossigeno, impedisce che il cromo compia agevolmente la sua acidificazione, onde fa d'uopo replicare la calcinazione con potassa sulla parte del minerale che non rimase intaccata, con dispendio considerevole di combustibile, e con perdita dell'alcali che rimane volatilizzato. Booth pensò che sarebbe tornato utile di separare il ferro dal cromo avanti di procedere all'ossidazione, e per ciò fare cominciò a scaldare il minerale polverizzato, con un mezzo riduttore, o carbone, od ossido di carbonio, o idrogeno carburato, di guisa che il protossido di ferro rimanga in ferro metallico, che poi si aggredisce con acido solforico diluito per ottenerne del solfato di ferro, la cui vendita basta a compensare le spese della riduzione. Il sesquiossido di cromo che ne rimane, misto con carbonato di potassa e calcinato nella solita maniera, fornisce il cromato di potassa. Si procede come stiamo per dire: si polverizza il minerale coi mezzi meccanici; si mesce con $^1/_5$ del suo peso di polvere di carbone, o di coke, o di antracite, o di litantrace bituminoso, e si stende la mescolanza sul pavimento di una fornace di riverbero, costrutta come quella da rifondere o puddellare il ferro, in guisa, cioè, che la fiamma possa liberamente disossidare l'aria, sicchè l'atmosfera più che ossidante rimanga riducente. Così facendo, quasi tutto il ferro del minerale passa in istato metallico. Compiuta l'operazione per la prima carica, si estrae la materia, si rinnova la carica nella fornace calda, si effettua la seconda operazione, e per tal modo successivamente si continua innanzi. La materia, dopo estratta, si getta in ampii recipienti in cui si contiene dell'acido solforico diluito, acciò il ferro vi si disciolga. Il liquido in cui non tutto l'acido fu saturato, si fa agire sopra nuova quantità di minerale ridotto, e poscia si raccoglie in grandi bacini, dove si fa svaporare per avere cristallizzato il vitriolo di ferro. Il residuo insolubile, che consta principalmente di sesquiossido di cromo, si lava con acqua, si secca, si calcina con potassa carbonata, o nitro e potassa, e se ne ottiene il cromato.

La quantità di acido solforico occorrente per disciogliere il ferro si calcola in $^3/_5$ circa del peso del minerale; l'acqua con cui fu lavato il minerale dopo l'azione dell'acido solforico, siccome contiene una certa proporzione di quest'acido ancora libero, perciò si usa per trattare altro minerale quando esce dalla riduzione.

Fabbricazione del bicromato di soda o del bicromato di potassa, conforme al metodo di Delacretaz. — Si fa una mescolanza di sali di soda col minerale polverizzato, mescolanza che può essere eseguita in tre maniere diverse.

La prima mescolanza consta di soda grezza, carbonato di soda, nitrato di soda, o separatamente od associati insieme, e sciolti in 200 chilogr. di acqua, in tale proporzione che nel liquido si contengano 20 chilogr. di soda pura, ed in cui si fa eziandio disciogliere del solfato di soda o del cloruro di sodio, o di ambedue, in tale quantità che si ragguaglino a 10 chilogr. di soda. Con questa soluzione si estingueranno 100 chilogr. di calce viva, alla quale si aggiungerà minerale di cromo in polvere fina, ed in proporzione che contenga 40 chilogr. di ossido di cromo, desumendolo da un assaggio fatto preventivamente. La mescolanza dev'essere intima al più possibile.

La seconda mescolanza si compone con 100 chilogrammi di calce viva; tanto minerale da corrispondere a 40 chilogr. di ossido di cromo; tanto di soda grezza, carbonato o nitrato di soda, o ciascuno da solo od in mescolanza, da ragguagliarsi a 28 chilogr. di soda pura.

La terza mescolanza è di 100 chilogr. di calce viva; tanto minerale che equivalga a 40 chilogr. di ossido di cromo, tanto solfato di soda o cloruro di sodio od altro sale sodico da risultarne 60 chilogr. di soda; ed eziandio per questi, o da soli o misti,

Digitized by

purchè si abbiano le proporzioni corrispondenti ai 60 chilogr. di soda.

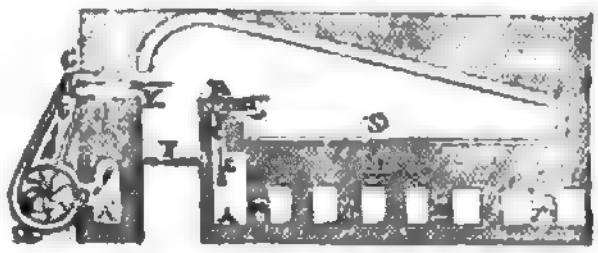
Si porta la mescolanza (una delle tre, secondo che si diede preferenza più all'una che all'altra) sul pavimento di fornace di riverbero, e si calcina, rinnovando la superficie della materia, fino al punto che, facendone un assaggio, si trovi che non rimane oltre al 2 o 3 per 100 di minerale inattaccato. La materia calcinata contiene cromato di soda e di calce. Estratta la materia dalla fornace, si bagna con soluzione acquosa satura di solfato di soda, o colle acque madri della cristallizzazione, di cui si dirà più innanzi, o colle acque onde si lavarono i feltri dopo che furono saturati di solfato di soda. Si forma una massa pastosa, che si lascia a sè per dieci a venti ore, affinchè si dia tempo sufficiente al solfato di soda di reagire col cromato di calce, e convertirlo quasi compiutamente od anche per intero in cromato di soda, mentre s'ingenera del solfato di calce.

Si schiaccia la materia pastosa per tritarla, si getta su feltri, e si sottopone a lavacri metodici, finchè il liquido che n'esce non segni che $^1/_2$ grado all'areometro di Baumé; si uniscono i liquidi forniti dalla lisciviazione, e si versano in caldaia dove si concentrano per bollitura, poi vi si aggiunge tanto di acido solforico o di acido cloridrico che il cromato neutro di soda rimanga convertito in bicromato, e si continua a concentrare fino ad avere la densità di 34° Baumé; in allora si versa ne' cristallizzatoi. Scorso un tempo più o meno lungo, a seconda delle condizioni in cui sono i cristallizzatoi, il bicromato di soda va deponendosi cristallizzato. Si estraggono i cristalli, si lavano, si ridisciolgono nell'acqua e si fanno ricristallizzare per ottenerli puri.

Se poi si voglia preparare del bicromato di potassa, si conserveranno le mescolanze quali furono descritte, cioè si userà la soda o sali di essa; si calcinerà come fu detto, tranne che per impastare la materia calcinata si adoprerà una soluzione di solfato di potassa in cambio di solfato di soda; si lisciverà la materia con acqua, e le liscivie ottenute, versate in caldaia, saranno miste con tale quantità di solfato di potassa o di cloruro di potassio che equivalgano chimicamente per le proporzioni alla quantità di soda contenuta nel cromato di soda; si agiterà, si farà bollire per quattro a cinque ore, e poi si aggiungerà od acido solforico qualora si aggiunse solfato di potassa, od acido cloridrico, se il sale aggiunto fu cloruro di potassio, per convertire tutto il cromato neutro in bicromato. Si concentrerà poscia la soluzione fino a 36° B. e si porrà a cristallizzare.

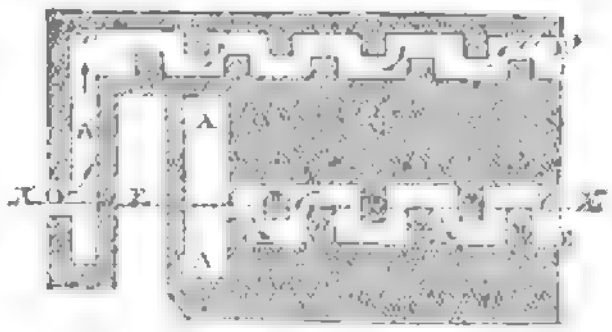
Perchè l'operazione riesca a bene, importa sovrattutto che la calcinazione sia condotta con tali avvertenze, che l'ossidazione si compia sicura e sollecita; al qual uopo il Delacretaz fece costruire la fornace che è rappresentata dalle due fig. seguenti. La fig. 117 corrisponde ad un taglio trasversale al di sopra di 40 centim. dal terreno; M è un massiccio di muratura che sostiene il pavimento S del

Figura 117.



forno quale si vede nella fig. 117, che corrisponde ad un taglio conforme alla linea punteggiata X X

Figura 118.



della fig. 118, ed in cui a seconda della lunghezza sono due vôlte V V e V'V', ciascuna delle quali ha l'ingresso in E, E', che è aperto dalla parte opposta al focolare F. Una delle vôlte V V mette capo in una camera ad aria A, che è al di sotto del rialzo R (fig. 117), e comunica coll'interno della fornace mediante condotti C C, lungo il rialzo, e che sboccano al di sotto di I.

L'aria ossidante s'introduce per la bocca libera di E, si scalda serpeggiando entro la muratura, il cui contatto è moltiplicato dai muricciuoli *m m m m*, posti alternamente dal basso all'alto, e dall'alto al basso, e sbocca dapprima nella camera A, poscia nel forno nei condotti C C, e ha l'ingresso I.

L'altra vôlta V'V' fa capo ad altra camera ad aria A', costrutta nel massiccio della muratura P (fig. 117), ed ha una porta od apertura in O, alla quale è aggiustato un ventilatore Q, il cui orifizio di uscita s'innesta ad una canna di ghisa G, la quale è congiunta con altra orizzontale G', portante più tubi *t*. Quest'aria, mentre fa che la combustione riesca meglio compiuta nel focolare, manda nell'interno un'aria che è sempre ossidante. Alle bocche od ingressi E E' si trovano registri, col mezzo dei quali si regola il volume dell'aria che si va introducendo.

Processo di Ward per la fabbricazione dell'acido cromico e dei cromati. — Più volte avemmo occa-

Digitized by Google

sione di notare come nelle fornaci in cui si calcina il minerale di cromo insieme con ingredienti alcalini per ottenere dei cromati, facesse d'uopo di temperature elevate, che si mantengano a tal grado per ore ed ore. Ciò non è privo di gravi inconvenienti: in primo luogo il forno si logora e guasta in breve tempo; in secondo luogo ne avviene una considerevole perdita di alcali, il quale vaporizza, stante il calore gagliardo e protratto lungamente.

Per togliere la necessità di operare in tali condizioni di scaldamento, Ward pensò di mescolare del fluoruro di calcio col minerale che si vuole sottoporre alla calcinazione; e l'aggiunta può farsi tanto qualora si operi a seconda del vecchio processo col nitro, quanto con quelli più moderni, in cui si acidifica l'ossido di cromo mediante il concorso simultaneo dell'aria affluente e di un alcali presente, o solo od associato con una terra alcalina. Ed è eziandio applicabile nell'altro metodo già descritto, in cui si sottrae il ferro dall'ossido di cromo, per via di riduzione colle materie carbonose, tanto che può dirsi non esservi maniera di produzione dei cromati alcalini a cui non sia applicabile.

Si prende dello spato fluore, si riduce in polvere finissima e si mesce diligentemente col minerale di cromo polverizzato, insieme cogli altri componenti della mescolanza, conforme al processo preferito. Il fluore interviene come flusso, provoca ed agevola la reazione delle sostanze, e contribuisce a rendere minore il grado della temperatura che vi occorre. Si liscivia il prodotto nel modo consueto, e si sottopone alle operazioni ordinarie di concentrazione, di purificazione e di cristallizzazione.

La proporzione del fluore varia, per ogni caso, a seconda della qualità del minerale. Ve ne ha di più resistenti e di meno; di amorfi e di cristallizzati; e gli amorfi sono i più fusibili, e il fluore deve essere proporzionato al grado della fusibilità. Non potendosi adunque stabilire quale la quantità di fluore occorrente per tutte le sorte di minerale, converrà premettere un assaggio, calcinando in crogiuolo, cominciando dall'aggiungere al minerale che si assaggia un ventesimo di spato fluore, di qualità buona e fusibile, e crescere fino al limite opportuno, cioè fino a tanto che si abbassi la temperatura al più possibile, colla maggiore trasformazione del sesquiossido di cromo in acido cromico.

In tali assaggi occorre aggiungere gli altri ingredienti per la reazione, acciò si proceda con quella stessa ragione (tranne la piccolezza della massa) onde si opera quando si eseguisce il processo in grande.

Processo di Jacquelin dal bicromato di calce. — Si polverizza finamente il minerale di cromo, si passa per vaglio o setaccio, si mesce con creta calcare polverizzata entro barili in rotazione, e poi si stende la mescolanza sul pavimento di una fornace di riverbero, in istrato alto da 3 centimetri a 4, scaldando al rosso di mattoni per nove a dieci ore, e mescendo con riavolo, al minimo, per ogni ora. Per mezzo del descritto trattamento la materia acquista un colore giallo verde, solubile nell'acido cloridrico, con solo un residuo di sabbia indisciolta. La detta materia è ridotta in polvere, in mulino con macina di pietra, indi è stemperata in acqua calda, e trattata con acido solforico finchè si manifesti reazione lievemente acida. Con ciò il cromato neutro di calce è convertito in bicromato.

Il liquido contiene il bicromato con solfato di sesquiossido di ferro. Per decomporlo vi si stempera della creta calcare, nel recipiente stesso della soluzione, con che si forma del solfato di calce, precipita idrato di sesquiossido di ferro, ed il cromato di calce rimane intatto. Quando la parte indisciolta si raccolse al fondo, si decanta il liquido chiaro, in cui è contenuto il bicromato di calce con una tenue quantità di solfato, e se ne può valere per preparare il bicromato di potassa, i cromati di piombo, neutro o basico, o quello di zinco, per via di doppia decomposizione.

Per ottenere il bicromato di potassa si mesce del carbonato di potassa al liquido; si depone del carbonato di calce, che facilmente si toglie, e la soluzione del bicromato di potassa si concentra e si fa cristallizzare.

Gli utili che si avrebbero dal processo ora descritto, relativamente ai vecchi processi, sono: 1° che non importa più all'operaio di osservare di continuo l'andamento della calcinazione, nè di rinnovare di continuo la superficie, affine di recare tutta la materia in contatto dell'aria per l'ossidazione, e ad impedire che il sale di potassa, per la sua densità maggiore, si raccolga quasi tutto al fondo, come è necessario si faccia quando si fa uso del carbonato di potassa e del nitro; 2° che il pavimento della fornace non si logora nè rompe in troppo breve tempo (tuttavolta è da dire che, seguendo uno de' processi modificati, nei quali si fanno le mescolanze con nitro, calce ed ossido di manganese, il consumo della fornace è minore e il rinnovare della superficie abbisogna meno frequentemente che non fosse col solo carbonato di potassa); 3° che non si perde dall'otto al nove per 100 di potassa per l'esposizione della materia al calore rosso protratto; 4° che non si perde potassa in istato di silicato solubile, il quale rimanendo nel liquido fa ostacolo alla cristallizzazione; 5° che non si corre il rischio di aggiungere troppo di acido solforico, come suol essere per la trasformazione del cromato neutro di potassa in bicromato, caso nel quale durando a lungo la concentrazione, si va mescendo qualche sostanza organica al liquido, d'onde riduzione di acido cromico, forma-

Digitized by Google

zione di solfato di cromo verde ed incristallizzabile, che trasfonde un colore bruno al bicromato, onde fa d'uopo ridurre a secco la massa e calcinarla di nuovo.

Jacquelin raccomanda in modo speciale di rendere il minerale di cromo nello stato massimo di divisione, levigando la polvere, perchè quando la polverizzazione è incompiuta, la reazione chimica va lenta, ed occorre molto combustibile.

Posteriormente il Jacquelin modificò il processo descritto, rendendo la calcinazione di durata più breve. A tale effetto prende il minerale, lo scalda a rovente, indi lo tuffa nell'acqua fredda, in cui screpolando per l'intera massa, acquista friabilità. Lo fa pestare grossamente, indi lo macina con acqua sotto mola di granito o di ghisa, e l'impasta con una certa quantità di carbonato di potassa, poi v'incorpora creta calcare, e scalda a temperatura di circa 500°. Secca la materia, la introduce entro storte cilindriche verticali, con estremi di ghisa, e pertugiate per l'ingresso dell'aria. Nell'alto la storta comunica con un camino fornito di registro. Estratta la materia calcinata, la fa pestare e la liscivia con acqua, seguendo il metodo della *condensazione metodica* (*vedi*). Il cromato ottenuto contiene calce, da cui si priva precipitandola col mezzo del carbonato di potassa; in ultimo satura la metà della potassa con acido solforico, affine di ottenere il bicromato.

Processo per fabbricare i cromati, di Poussier. — Nei processi fino ad ora descritti la fabbricazione dei cromati alcalini si fonda principalmente sull'ossidazione del cromito di ferro, o ferro cromato, in modo da trasformare il sesquiossido di cromo in acido cromico, che rimane combinato con un alcali od una terra alcalina, che fu contribuente alla fissazione dell'ossigeno atmosferico. In quello di Poussier, per lo contrario; non si parla del minerale da cui estrarre il cromo; si usa l'idrato di cromo, od il sesquiossido anidro, purchè non calcinato fra 300 e 350° c., che si scalda per 100 p. dell'ossido con 116 p. di nitro; con che si ottiene direttamente il bicromato di potassa. Dunque si presuppone che il minerale sia stato già ossidato col nitro o col carbonato di potassa o colla calce; che se ne abbia ottenuto del cromato in soluzione; che questo sia stato trattato in modo opportuno per ridurre l'acido cromico in sesquiossido. Noi non sappiamo quanto e come torni di vantaggio battere questa via, per giungere di nuovo al bicromato potassico, valendosi del nitro come riossidante; e se perciò il nuovo processo meriti quella preferenza sugli altri che ne predica l'autore. Comunque sia, lo esporremo succintamente.

Per fabbricare il *bicromato di potassa* Poussier prende 100 p. di cromato neutro, lo fa sciogliere nell'acqua, indi vi aggiunge un sale di potassa (carbonato?) fino a ridurre il liquido alla densità di 30 a 32° Baumé; scalda e poi aggiunge a poco a poco dell'acido nitrico fino alla proporzione di due terzi di quanto farebbe d'uopo per saturare compiutamente la soluzione. Lasciato a posare, si decanta la parte chiara, si concentra in vaso od entro storta di ghisa con tanto di ossido di cromo idratato quanto corrisponde all'acido cromico del cromato neutro adoperato. Si svapora a secco, si agita con rapidità ad impedire che non aderisca al fondo del vaso, e la reazione comincia ad un grado inferiore a quello in cui comincierebbe a fondere, ed è terminata quando l'ossido di cromo scomparve quasi per intero. Non appena la materia fusa assume un colore rosso vivo, l'operazione è finita, ed il bicromato si può avere in focaccie fuse, versando la massa liquefatta su lastra di ferro smaltato, ovvero in cristalli, purchè si faccia sciogliere nell'acqua e si concentri.

In cambio di procedere come fu esposto, si può, dopo aggiunto l'acido nitrico alla soluzione del cromato neutro, concentrare il liquido fino a cristallizzazione del bicromato formatosi per la sottrazione di metà della potassa fatta dall'acido nitrico, poscia concentrare viepiù l'acqua madre, contenente nitrato di potassa, mescolarvi ossido di cromo, svaporare rapidamente fino a scacciare tutta l'acqua, e portare la temperatura da 300 a 350° fino alla formazione del bicromato. Se nella calcinazione rimanesse una parte notevole di ossido non trasformato, si dovrà portare più in alto la temperatura, cioè fino a fusione, e continuare il calore tanto che la massa fusa abbia acquistato un bel rosso vivace. Se alla mescolanza di nitro e di ossido di cromo si aggiunge del carbonato di potassa o della potassa caustica, in modo da surrogare ad un quarto del nitro (notammo di sopra che per 100 di cromato neutro od acido cromico corrispondente si calcolano 116 di nitro), l'operazione comincierà più regolare e più pronta, e s'impedirà che si sprigionino troppi vapori nitrici. Se il carbonato di potassa è di una forza alcalimetrica di 60 a 63°, potrà usarsi in peso uguale a quello di un quarto del nitro. In tal caso è da avvertire che, per avere cristallizzato il bicromato dalla soluzione della massa fusa, si dovrà aggiungere un poco di acido nitrico, il quale forma un po' di nitro, che rimane nell'acqua madre, e non è sprecato, dacchè può servire per ottenere nuovo bicromato.

Falsificazioni dei cromati di potassa. — Il cromato neutro di potassa non di raro è falsificato col solfato della stessa base. In certi campioni ne fu riscontrato oltre il 50 per 100. Per iscoprire la frode, si scioglie nell'acqua il sale in sospetto, e si precipita ogni cosa col cloruro di bario. Si raccoglie il precipitato, si lava, e si tratta coll'acido nitrico. Se il cromato di potassa era puro, il precipitato (che

Digitized by Google

liquido, il doppio sale cristallizza puro, in lunghi aghi sottili e trasparenti, di un giallo di solfo puro.

Possiede la proprietà di perdere facilmente l'ammoniaca, o per opera del calore od anche pel semplice contatto dell'aria; e basta farlo bollire in soluzione, perchè l'ammoniaca si dissipi tutta quanta e rimanga del solo bicromato di potassa. Ne consegue che allorquando è neutro non manifesta che un debole potere ossidante; mentre lo va acquistando più gagliardo di mano in mano che l'ammoniaca si va dissipando. Viene da ciò che assai meglio del cromato di potassa giova per sensibilizzare la carta ed i tessuti. Quando vi cooperi la luce, il bicromato fornisce dell'ossido bruno di cromo Cr^2O^3,CrO^3, il quale, imbevuto di un sale di piombo o di nitrato mercuroso, ingenera un cromato insolubile, che ne modifica la tinta.

Cromato di piombo. — Può aversi per doppia decomposizione tra un sale di piombo solubile, nitrato od acetato, ed una soluzione di cromato o bicromato di potassa. Si hanno anche *cromati basici di piombo*, ma dacchè se ne parlerà diffusamente in GIALLO DI CROMO, in questo medesimo scritto, ossia più innanzi, a pag. 298.

Qui ci restringeremo ad accennare, come fu trovato da Lassaigne, che si può applicare alla tintura dei tessuti e delle fibre tessili: l'arancio di cromo è uno dei colori molto usati dal fabbricante d'indiane. Lassaigne faceva immergere le matasse di seta nell'acetato basico di piombo, ve le teneva per una a due ore, le lavava con molt'acqua, e poi le tuffava in bagno di cromato neutro di potassa. Può farsi il somigliante per la lana, cotone e lino, purchè il bagno di acetato basico di piombo si tenga caldo tra 55 e 60°, e si decomponga con sapone.

Berthier propose di adoperare l'acetato neutro di piombo piuttosto che il basico, per la eleganza della tinta, o di terminare la tintura con un'immersione nell'acido acetico, che fa passare il giallo arancione, poco bello, al cedrino vivo.

Cromato di zinco. — Si usa in contraccambio di quello di piombo; è di un bel giallo, e si prepara per doppia decomposizione, con soluzioni bollenti di solfato di zinco e cromato neutro di potassa.

Cromato di barita. Vedi vol. III, pag. 67.

Cromato doppio di calce e potassa. — Si prepara con soluzione satura di cloruro di calcio mista con soluzione satura a caldo di bicromato di potassa. È un cromato doppio di potassa e calce.

Fabbricazione dei sali a base di sesquiossido di cromo.

Parecchi sali a base di sesquiossido di cromo, e taluno di protossido, sono usati nella tintura come mordenti, ed in altre arti per altri oggetti, e però la loro fabbricazione divenne argomento industriale.

Fabbricazione del solfato di cromo. — Chaudet di Rouen trasse partito delle qualità disossidanti possedute dall'acido solforoso, per ridurre l'acido cromico dei cromati a sesquiossido; e siccome l'acido solforoso per tale reazione si converte in solforico, perciò se ne ottiene del solfato di cromo, il quale o può essere solo, od associato con altro solfato solubile, e ciò a seconda della natura della base combinata nel cromato o bicromato decomposto. Ma non si ingenerano de' solfati soltanto; in parecchi casi pigliano nascimento anche de' solfiti.

Il modo di procedere nella operazione a cui si accenna consiste nell'avere una storta di ghisa, la quale comunica col portavento di una macchina soffiante, ed in cui s'introduce una data quantità di solfo, che si fa ardere. La storta è congiunta con un recipiente di lavacro, per cui si lava il gas solforoso prodotto dalla combustione del solfo; il gas solforoso insieme coll'azoto atmosferico passa a gorgogliare nella soluzione del cromato, riduce l'acido cromico in sesquiossido, e l'azoto solo si sprigiona dall'apparecchio.

Quando si opera la riduzione del bicromato di potassa o di soda, si hanno a prodotti solfato e solfito di cromo, insieme con solfato e solfito dell'alcali, che rimangono nella soluzione; quando si procede con uno dei cromati di calce, barita o piombo, si forma solfato insolubile di quella delle tre basi che apparteneva al cromato, e s'ingenera del solfato di cromo in soluzione. Se aggiungasi acido solforico ai cromati da ridurre, non succede formazione di solfiti, e la reazione cammina innanzi con maggiore rapidità. Col mezzo di uno dei cromati di calce, barita e piombo Chaudet ottenne del solfato di cromo purissimo, feltrando la soluzione del solfato insolubile ingeneratosi; principalmente diede preferenza al bicromato di calce, perchè meno costoso, e che si può preparare col minerale di cromo e la calce, seguendo il processo fornito da Jacquelin.

Essendo i sali di cromo utili nella tintura come mordenti, meglio assai che i bicromati, Chaudet preparò ancora per doppia decomposizione l'acetato, il nitrato ed il tartarato; come pure applicò l'azione riduttrice dell'acido solforoso, dell'alcole, dello zucchero, degli acidi organici, dei solfiti sul bicromato di potassa dato a certe materie tessili, come la lana, con che si decompone l'acido cromico, la cui azione ossidante tende a distruggere o modificare la materia colorante, mentre l'ossido di cromo è un ottimo mordente, che, associandosi alla materia colorante stessa, giova a comporre delle tinte solide e di gradevole aspetto.

Allume di cromo. — L'allume di cromo si prepara comunemente per l'azione dell'alcole sul bicromato di potassa a cui fu aggiunto dell'acido solforico (*vedi* ALLUMI DI CROMO, a pag. 285 e seg.).

Digitized by Google

Ma per l'uso industriale tale operazione è troppo costosa, per cui al presente si preferiscono altri processi.

Preissert consiglia per le tintorie della lana, nelle quali si ha sempre una camera per l'imbianchimento della fibra animale, in cui s'introduce acido solforoso o si fa ardere del solfo, di collocarvi soluzione di bicromato di potassa, in recipienti molto ampii e poco profondi, e di lasciarvelo tanto che basti perchè passi dal rosso giallo al verde cupo. Il liquido assorbe il gas solforoso ed a poco a poco si disossida, tanto che il bicromato finisce per essere convertito in doppio solfato di sesquiossido di cromo e di potassa, ossia in allume di cromo, il quale cristallizza per evaporazione.

Chaudet, come notammo poc'anzi, si vale di una corrente di acido solforoso, ottenuto dal solfo in combustione, ed introdotto in soluzione di bicromato di potassa o di soda, per avere i doppii solfati di questi alcali con solfato di cromo, ossia i rispettivi allumi cromici, i quali cristallizzano per concentrazione dei liquidi.

L'allume di cromo fu sostituito utilmente al bicromato di potassa come mordente per tingere la lana in bruno, olivo, bronzo ed anche nero; e Preissert l'aveva suggerito anche prima di Chaudet. Si usa eziandio coll'estratto di campece, come si fa del bicromato di potassa, per ottenerne un bell'inchiostro; e l'inchiostro che si fabbrica in Bologna dalla ditta G. Fabbi, ed ottenne il premio all'Esposizione operaia di Londra, è appunto a base di allume di cromo. Quando si tratterà degl'inchiostri, l'inventore ci fornirà la descrizione del processo con che lo prepara.

Fabbricazione dell'ossido di cromo per giovarsene in quella del bicromato di potassa.

Fino ad ora trattammo dei composti di cromo, dei quali si trae partito per preparare diversi prodotti del cromo stesso, che poi si usano come materie coloranti, od in altri casi di utilità industriale, proponendoci poi di trattenerci a lungo sui detti prodotti colorati, dopo esaurita questa parte dell'argomento. Egli è per ciò che qui si ragionerà del modo onde si ottiene il sesquiossido di cromo, non già considerandolo secondo le qualità di sostanza fornita di colore gradevole ed applicabile, ma piuttosto come ingrediente per la preparazione del bicromato di potassa e di altri cromati.

Per preparare certi colori di anilina, il viola ed il verde, si hanno residui copiosi di allume di cromo, di cui non si può avvantaggiare usandoli per mordenti, dacchè, essendo stati calcinati, l'allume divenne insolubile nell'acqua, nè ricevendo adunque applicazioni, accrescono le spese di produzione dei detti colori. Jean cercò di trasformare tali residui in qualche materia utile, ed immaginò di mescerli con una certa quantità di carbone e di calcinarli a rovente, per estrarne del sesquiossido di cromo, dell'acido solforico e dell'acido solforoso. E di fatto, se facciasi agire tale quantità di carbone in peso da corrispondere a tre atomi di esso per una molecola di allume di cromo, si ha la reazione seguente:

$$\underbrace{SK^2O^4,Cr^2(SO^4)^3}_{\text{allume di cromo}} + \underbrace{3C}_{\text{carbonio}} = \underbrace{SK^2O^4}_{\text{solfato di potassa}} + \underbrace{Cr^2O^3}_{\text{sesquiossido di cromo}} + \underbrace{3SO^2}_{\text{anidride solforosa}} + \underbrace{3CO}_{\text{ossido di carbon.}}$$

Se, in cambio di 3 atomi di carbonio, se ne porta la proporzione a 7 atomi, la decomposizione è più profonda; si formano solfuro ed iposolfito di potassio, solfuro di cromo con sesquiossido, e si svolge meno di anidride solforosa. Per conseguenza è meglio restringersi all'operazione coi 3 atomi di carbonio, tanto più che la reazione succede più rapida e più precisa. Ciò si eseguisce polverizzando l'allume e mescendolo con carbone polverizzato, indi calcinando a rovente entro storta cilindrica di terra refrattaria. L'acido solforoso si condensa in bottiglie tubulate contenenti acqua, o carbonato di soda, o polisolfuro di sodio, ad ottenerne od acido solforoso liquido, o solfito od iposolfito di soda; e la reazione è a termine quando cessa lo sviluppo dell'acido solforoso.

Si toglie l'otturatore dalla storta, si fa cadere il misto di solfato di potassa e di ossido di cromo entro caldaia di ghisa, si aggiunge acqua, si scalda fino a bollitura, e si getta la materia su feltro; passa la soluzione di solfato di potassa, e resta sul feltro il sesquiossido di cromo, privo di carbone, e che si ha puro, qualora si lavi con soluzione bollente ed alquanto concentrata di carbonato di soda, che gli toglie un po' di acido solforico non sottratto dalla azione solvente dell'acqua pura.

Il sesquiossido di cromo così ottenuto è di un verde troppo slucido perchè sia adoperabile per la pittura o la stampa dei tessuti e della carta, ma per la sua purezza può usarsi a fabbricare il bicromato di potassa.

COLORI A BASE DI CROMO.

Cromati metallici considerati come materie coloranti.

Parecchi cromati forniscono dei bellissimi colori e vivaci e di molta intensità. Ne diremo specificatamente.

Giallo di cromo; arancio e rosso di cromo. — Il *giallo di cromo* è fornito dal cromato neutro di

Digitized by Google

piombo; l'*arancio*, il *rosso* dai cromati basici dello stesso metallo. Il cromato neutro di piombo si ottiene per doppia decomposizione, tra un sale neutro e solubile di piombo (acetato o nitrato) con una soluzione di cromato neutro di potassa o di soda. Il precipitato che si forma è in laminette esilissime, molto splendenti, che nuotano nel liquido, indi si raccolgono al fondo. Seccato che sia, è in polvere impalpabile, di un giallo brillante, e che copre perfettamente. In commercio non è mai puro, solendosi mescolargli del cromato di barita, o di calce, del solfato di piombo ed anche dell'allumina. Mérimée opina che l'aggiunta dell'allumina, sebbene ne sbiadisca il colore, gli giovi in ciò, che contribuisce a conservargli il lustro più lungamente.

Le ricette per prepararlo sono diverse, e può dirsi che ciascun fabbricante di colori ne possiede una in proprio. La più bella varietà e che gode maggiore riputazione è quello chiamato *giallo di cromo di Spooner*, di cui si hanno sei numeri o qualità speciali, con toni differenti, che incominciano dal giallo chiaro fino al giallo aranciato.

Per ottenere il giallo di cromo di tinta ricchissima, ecco in qual modo si procede:

Si fanno disciogliere a caldo 10 chilogr. di cromato neutro di potassa in 100 litri di acqua, e, in disparte, 20 chilogr. di acetato neutro di piombo, pure a caldo, in 50 litri di acqua. Si scalda la soluzione del cromato fino a bollitura, e nell'atto che bolle vi si sopraversa la soluzione dell'acetato, e si lascia deporre. Si lava più volte per decantazione il precipitato; si raccoglie su feltro e si sgocciola fino a consistenza di pasta soda, indi si conforma a pani che si seccano entro stufa.

Alcuni fabbricanti preferiscono il nitrato all'acetato, perchè loro sembra che in allora riesca di un giallo più vivace; quando si usa l'acetato, si corre pericolo, per poco che questo abbondi, di avere anche del cromato basico; ad evitare il quale torna conto di mantenere il cromato di potassa in lieve eccedenza. Così facendo, il prodotto non è punto inferiore a quello che si ottiene col nitrato.

Liebig insegnò il processo seguente per riuscire ad un cromato di piombo che sia non meno denso della cerussa:

Si prende solfato di piombo umido, quello cioè che si ha come avanzo dalle tintorie; si fa digerire a freddo, o, meglio, a caldo con una soluzione di cromato neutro di potassa; si agita di tempo in tempo. Succede reazione, per cui s'ingenera del solfato solubile di potassa e cromato insolubile di piombo. Si lava per decantazione, si mette a sgocciolare; si conforma a pani, che si seccano entro stufa a 50° cent. Il prodotto così preparato contiene sempre una certa quantità di solfato di piombo che non fu decomposto, onde si capisce come sia tanto denso; ciò nondimeno appare di bella tinta, copre perfettamente e torna a prezzo mite. Kuhlmann propose di sostituire al solfato di piombo l'idrocarbonato o cerussa; ma, come si vedrà in appresso, si riesce piuttosto ad un cromato basico di piombo, cioè di tono aranciato, che al giallo puro del cromato neutro.

Winterfeld diede un altro processo, con che il prodotto risulta di un bel giallo chiaro, intensissimo, leggiero, di frattura compatta, e che non piega al rosso quando si stempera con acqua; non è perfettamente neutro, poichè contiene in lieve eccesso dell'ossido di piombo. Si fa una soluzione di 33 p. di acetato di piombo neutro in 100 p. di acqua fredda e pura, e si sciolgono eziandio 22 p. di carbonato di soda in 60 p. di acqua. Mescendo le due soluzioni ne precipita del carbonato di piombo, da cui si toglie per decantazione la parte liquida, indi si versa sul precipitato una terza soluzione, fatta con p. 17 $^1/_2$ di cromato neutro di potassa in 50 p. di acqua. Si agita di frequente, si dà tempo alla reazione di compiersi, si lava il prodotto, si feltra, si spreme e si pone a seccare.

Habich è d'avviso che non si ottenga un cromato di un giallo determinato, e di apparenza perfetta, se non adoperando gl'ingredienti in soluzione per prepararlo. Il processo da lui raccomandato si eseguisce come stiamo per dire:

Si hanno quattro tini disposti a gradinata, e pieni di granaglia di piombo; vi si versa dell'acido acetico forte (acido piroligneico scolorito), che, dopo un certo tempo di digestione nel primo, si fa colare nel secondo, e da questo nel terzo, poscia nel quarto. Il piombo, inumidito dall'aceto ed in contatto dell'aria, si ossida; si lava collo stesso acido acetico, e replicando, se ne ritrae una soluzione di acetato basico di piombo, che dev'essere reso neutro con nuovo acido acetico.

Da un altro lato si sciolgono 25 chilogr. di bicromato di potassa in 250 parti di acqua calda, e si diluisce in modo da avere un ettolitro di soluzione, indi si fa un assaggio della soluzione piombica per conoscere quanto ne occorre per precipitare un dato volume della soluzione del bicromato, e riconosciute le proporzioni relative, si fa la mescolanza, e si ottiene il cromato neutro di piombo.

Ciò che fu esposto fino ad ora si riferisce al giallo cedrino di piombo, e non al *giallo arancio*, al *giallo d'oro*, al *cromato rosso di piombo*, che sono cromati basici, di composizione non sempre costante. Quando l'acido cromico si combina coll'ossido di piombo, in guisa che questo rimanga in eccedenza, ne risultano de' precipitati che pendono al rossigno, e che sono di aspetto piacente se il prodotto è disidratato. Quando, per esempio, si fa una mescolanza di tre parti di cromato di piombo neutro

Google

con due parti di ossido di piombo idrato, o si versa del nitrato di piombo in una soluzione di cromato di potassa con eccedenza di alcali, potassa o soda caustica, e si scalda, se ne ritraggono precipitati, i quali pel colore somigliano al cinabro.

Altri processi pei cromati basici di piombo sono:

1° Si fanno bollire per alcune ore del cromato neutro di potassa con cerussa polverizzata, e se ne ottiene, per la doppia decomposizione dei due ingredienti, del carbonato di potassa solubile e del cromato di piombo basico, in forma di una polvere pesante, di un bel giallo rossigno, e che si espone al calore, dentro crogiuolo, fino a che sia passata al tono scarlatto.

2° Si fa fondere in crogiuolo di terra una certa quantità di nitro, e vi si aggiunge a poco a poco del cromato neutro di piombo, secco perfettamente ed in polvere fina. Si svolgono in copia de' vapori rutilanti, che si guidano sotto canna di camino, e si formano cromato di potassa e cromato di piombo basico; questo si depone al fondo del crogiuolo, mentre il primo si raccoglie verso l'alto, in istrato più o meno grosso, e che si decanta finchè è liquefatto ancora. Si lascia raffreddare; si liscivia con acqua più volte, e il cromato basico resta in istato di una polvere di un rosso di cinabro magnifico, che si raccoglie su tela, e si secca entro stufa (Liebig e Woehler).

3° Ma fra i diversi processi immaginati e proposti, quello che fornisce un prodotto che costa meno, e di aspetto non meno bello dei precedenti, è quello che ora descriveremo:

Si prendono 15 parti di cromato di piombo e 2 p. di calce viva, fatta idratare e stemperata in tenue proporzione di acqua, e si fanno bollire insieme per una o due ore. Si forma del cromato di calce solubile, e del cromato basico di piombo, che si lava, si secca e si calcina nel modo già indicato.

Un cromato basico si ottiene eziandio preparando dapprima una soluzione di piombito di soda (soluzione dell'idrato di ossido di piombo nella soda caustica), mescendolo con cromato di potassa, e facendovi agire una corrente di acido carbonico; il cromato basico di piombo precipita di mano in mano che l'acido carbonico trasforma la soda in carbonato.

Per ottenere od un cromato basico, od anche il cromato neutro di piombo, Fanzoi indicò il seguente processo. Si prendono 50 chilogr. di litargirio, e si versano in ampio truogo con 5 chilogr. di sale marino e tale quantità di acqua calda da formarne una poltiglia chiara. Scorse le ventiquattr'ore, la mescolanza si rigonfia; in allora si agita, e siccome si va addensando, perciò le si aggiunge nuov'acqua affine di mantenerla nella consistenza di prima. Si ripete ciò fino a tanto che la decomposizione sia compiuta, la qual cosa si riconosce dall'essere divenuto tutto bianco il litargirio. Tenendo la temperatura fra 22 a 24° c., bastano da cinque a sei giorni perchè la reazione sia a termine. In allora si aggiungono 6 chilogr. di acido nitrico, si mesce accuratamente, e si lascia in digestione per alcune ore. Si prepara frattanto una soluzione di 7 chilogr. $^1/_2$ di allume comune, vi si versa sopra e si agita con forza; per tale maniera il cloruro di piombo è convertito in solfato; scorse alcune ore, si versa il solfato insieme col liquido d'onde si formò in una soluzione di bicromato di potassa, fatta con 5 chilogr. di cromato e 7 litri $^1/_2$ di acqua; devesi pure agitare senza interruzione durante il versamento. Con questo si ha un cromato giallo vivo.

Se vogliasi un cromato giallo chiaro, si verserà la soluzione del bicromato fredda affatto, ed in sottile zampillo, sul liquido in cui è stemperato il solfato di piombo, agitando di continuo.

Pei toni più carichi si useranno soluzioni di bicromato più o meno calde; per l'arancio si adoprerà il carbonato di soda in cambio dell'allume a trasformare il cloruro di piombo. Pel rosso si aggiungerà, tutto in una volta, una soluzione concentrata del bicromato di potassa, agitando accuratamente, ed il colore sarà formato nello spazio di una giornata.

In ultimo coi lavacri, collo sgocciolamento, colla pressione si toglieranno i sali alcalini che impregnano il precipitato, indi si porranno a seccare.

Cromati di piombo mescolati con altri composti. — In commercio si vende del *cromato di piombo mescolato*, e se ne hanno più varietà. Uno si compone di cromato e solfato, misti intimamente per precipitazione, e si ottiene sciogliendo insieme un equiv. di bicromato di potassa ed un equiv. di acido solforico, e versandovi una soluzione di acetato di piombo. È di un bel giallo cedrino chiaro, leggiero, di forte potere colorante, e che suole essere poi associato e col gesso o collo spato pesante.

L'altro si fa con 2 equiv. di bicromato di potassa e 2 equiv. di acido solforico, e si precipita coll'acetato neutro di piombo. È di un giallo di solfo splendente, e si unisce coll'azzurro di Prussia, per formarne certi verdi.

Variando le proporzioni rispettive di bicromato di potassa e di acido solforico, si ottengono misture di cromato e solfato di piombo, i cui toni variano a seconda della quantità del solfato; più questo cresce, più il colore è schiarito.

Il *giallo di Colonia* è un misto di cromato e solfato di piombo con solfato di calce. Boutron l'analizzò e lo trovò composto di

Solfato di calce	p.	60
» di piombo	»	15
Cromato di piombo	»	25
		100

Digitized by Google

Stando al suddetto, si può preparare in due maniere, o decomponendo col solfato di soda una mescolanza di gesso e di cromato di piombo, oppure stemperando del solfato di calce in polvere finissima in una soluzione di cromato di potassa, e precipitando coll'acetato di piombo. È di un bel giallo, con molto lustro, di grande solidità, e si usa per la pittura a tempera.

Usi dei cromati di piombo e loro falsificazioni. —Il giallo di cromo è di un adoperamento frequente nella pittura ad olio, e particolarmente per le carrozze e simili lavori, per le carte dipinte e le vernici colorate. Mescolato col cinabro produce il chermesino; colla cerussa, il giallo paglia ed il giallo di giunchiglia.

I cromati basici si usano pei colori arancioni ed i gialli d'oro. Hanno qualità preziose; coprono perfettamente, posseggono un forte potere colorante, e resistono a lungo senza scolorire od alterarsi in altra maniera. Sono venefici, come tutti i composti a base di piombo.

Le loro qualità essenziali consistono: 1° nell'essere densi; 2° nel colore, che dev'essere di un bel giallo; 3° nell'aderire il meno possibile alla lingua; 4° nella dolcezza del tatto.

Quanto alle materie estranee che per solito vi si trovano commiste, come a dire il solfato di calce, il solfato di piombo, l'allumina, l'amido, la cerussa, la creta calcare, non si può giudicare che loro siano associate ad iscopo di adulterazione, ma piuttosto per renderli più acconci a quelle applicazioni in cui sono usati. E di vero, se il cromato di piombo puro si presta ottimamente per la pittura ad olio, non potrebbesi ripetere la stessa cosa per quella a tempera; caso nel quale giova che sia accompagnato con solfato di calce ed allumina, che gli danno corpo.

Nondimeno, potendo abbisognare di analizzare un giallo di piombo per sapere se puro o no, dato che fosse stato smerciato con qualifica di un composto scevro d'ingredienti eterogenei, si farà l'investigazione nella maniera che esporremo.

Volendo cercarvi i solfati di barita, calce e piombo, si farà sciogliere negli acidi nitrico o cloridrico bollenti; non deve fornire residuo indisciolto. Posto il caso che ne lasciasse, sarebbe indizio di solfato di barita, il quale non è solubile neppure nei due acidi nominati. Lasciato, o no, che abbia residuo, si esplorerà la parte liquida con qualche goccia di cloruro di bario in soluzione; formandosi un torbido ed un precipitato, è segno che vi era solfato di calce o di piombo. Rimane da indagare se il solfato fosse dell'una o dell'altra base. A questo effetto se ne piglia altra porzione e si digerisce con alcole ed acido cloridrico; si forma del sesquicloruro di cromo in soluzione, e rimane un residuo indisciolto di cloruro di piombo, e solfato di calce e barita. Si fa bollire il detto precipitato con soluzione di carbonato di soda, con che il cloruro di piombo ed il solfato di calce sono trasformati in carbonati, che rimangono col solfato di barita indecomposto. Si ripiglia con acido cloridrico il nuovo residuo, ed il liquido si satura con ammoniaca, la quale ne precipita dell'idrato di piombo; la calce finalmente si trova col mezzo dell'ossalato d'ammoniaca nel liquido d'onde fu separato l'idrato di piombo.

Talvolta l'amido è commisto col giallo di piombo. Si fa bollire con acqua, e si esplora il liquido, che si tinge in viola od in azzurro coll'iodio, caso che l'amido vi fosse.

Finalmente ad isvelarvi i carbonati di calce e di piombo si usa l'acido nitrico, il quale vi sveglia una effervescenza di acido carbonico: feltrando il liquido, vi si riconosce il piombo disciolto del carbonato (cerussa) col mezzo dell'idrogeno solforato, che vi determina un precipitato di solfuro nero; la calce derivata dal carbonato calcare (creta calcare), dal precipitato bianco che nel liquido, già esplorato coll'idrogeno solforato e saturato con ammoniaca, produce l'ossalato dell'ammoniaca stessa.

Cromato di zinco, o giallo di bottone d'oro. — Leclaire e Barruel osservarono che allorquando si prepara il cromato di zinco in certe date condizioni, acquista un bel giallo, onde può sostituire il cromato di piombo.

Si prepara per l'uso industriale in due maniere diverse:

1° Si prendono 100 chilogr. di bicromato di potassa od il corrispondente di bicromato di soda, e si riducono in cromato neutro sciogliendoli in acqua pura ed aggiungendovi 95 chilogr. di carbonato di soda, in bacino di ferro smaltato. Dall'altro lato si scioglie del solfato di zinco, si tratta con corrente di cloro per sovrossidare il ferro che contiene, e si digerisce con ossido di zinco, affinchè ne sia precipitato l'ossido di ferro. Si neutralizza il liquido con ammoniaca. È necessario verificare se tutto il ferro fu precipitato, valendosi a ciò del ferrocianuro di potassa, poichè, qualora ve ne fosse rimasto, toglierebbe la purezza al giallo del cromato di zinco. Purificato che sia il solfato di zinco, se ne sciolgono 184 chilogr. $^1/_2$; si feltra la soluzione, e si mescola con quella del cromato alcalino, agitando più e più volte.

Se ne ha un copioso precipitato di cromato di zinco, che si lava per decantazione, si pone a sgocciolare su tela, e, quando è in pasta soda, si divide in pani e si secca entro stufa. Il liquido giallo rimasto dalla precipitazione si satura con 35 chilogr. di carbonato di soda, e si concentra al terzo, con che si ha nuovo precipitato.

2° L'altro processo consiste nella saturazione diretta del bicromato di potassa col mezzo dell'idrato

Digitized by Google

di zinco. Si prendono 100 chilogr. del bicromato in 400 chilogr. di acqua, con 50 chilogr. di ossido di zinco, ma che sia ben privo di ferro; si scioglie il primo nell'acqua, mentre si stempera l'ossido di zinco in pochissimo di acqua; si mesce; si fa bollire finchè il precipitato sia divenuto del giallo desiderato. Si decanta la parte liquida, si lava per decantazione e si getta il prodotto su feltro perchè sgocciioli; si conforma in pani e si secca.

Siccome poi nel liquido rimane cromato neutro di potassa in soluzione, perciò si tratta con soluzione di solfato di zinco, con che si ottiene del cromato di zinco di un giallo paglierino. Poscia l'acqua madre della seconda operazione si svapora a secco, e si calcina in crogiuolo insieme con fiori di solfo. Se ne ritrae del solfuro di potassio e del sesquiossido verde di cromo.

Il cromato di zinco è un bellissimo colore che si associa facilmente cogli altri colori che si usano nella pittura ad olio. Copre perfettamente e possiede tutte le buone qualità del bianco di zinco. Non è annerito dalle emanazioni solforose, come succede del cromato di piombo.

Giallo di barita. — Giallo che si adopera in pittura, al quale effetto si prepara con 100 parti di cloruro di bario precipitato dal ferro, ed 82 ad 84 parti di cromato di potassa e di soda.

Cromato di calce e potassa, o *giallo di Steinbuhl.*— Polvere leggiera di colore assai bello, e solubile nell'acido cloridrico. Scaldandola a rovente nulla perde di peso. È un cromato doppio di calce e potassa, e cede cromato di calce all'acqua, onde torna pericoloso; si prepara con aggiungere una soluzione satura a caldo di bicromato di potassa a soluzione pure satura di cloruro di calcio.

Cromati rossi di mercurio e di argento. — I due cromati di protossido e di biossido di mercurio, pel colore rosso che posseggono, ed il cromato d'argento, che è pure di un bel rosso, potrebbero forse prestare qualche servigio nella pittura, ma fino ad ora non furono usati.

Sali di sesquiossido di cromo, considerati come materie coloranti.

I fosfati e gli arseniti di cromo forniscono materie coloranti, fra cui il *verde di Arnaudon*, un *verde simigliante di Guignet*, il *verde di Mathieu-Plessy*, *quello di Schwitzer*, il *verde di arsenito di cromo* e il *verde di Salvetat.*

Metafosfato di cromo, o *verde di Arnaudon.* — Fu ottenuto per la prima volta da Arnaudon, mescolando 128 p. di fosfato neutro di ammoniaca e 149 p. di bicromato di potassa, ed in polvere ambedue, o sciolti in pochissimo d'acqua, indi condotti a secco per evaporazione. Si versa la materia in recipiente di fondo piatto e si calcina in bagno d'olio a 180°; succede tumefazione, sviluppo di acqua e mutamento di colore ad un verde che somiglia a quello del verde di Schweinfurt, sebbene di vivezza alquanto minore, come a un di presso quello delle foglie nascenti. La temperatura non deve oltrepassare i 200°, altrimenti il colore si distruggerebbe. Si liscivia con acqua, con che il nuovo colore rimane in polvere molto attenuata. Quando è puro rimane inalterabile al calore fosso vivo.

Guignet preparò lo stesso colore sciogliendo dell'ossido di cromo nell'acido fosforico triidrato, svaporando a secco e calcinando il prodotto.

Col fosfato acido di calce e l'ossido di cromo calcinati insieme si riesce similmente ad un verde più chiaro del precedente, che si compone di metafosfato di cromo e di fosfato di calce. Il pirofosfato di cromo, preparato per doppia decomposizione, è di aspetto poco dissimile dal metafosfato; mentre il fosfato di cromo calcinato è di un grigio viola chiaro.

Kestner fece parecchi assaggi sulle qualità coloranti del metafosfato di cromo, e riconobbe che non potrebbesi adoperare da solo, per la sua scarsa intensità di tinta.

Il *verde di Mathieu-Plessy* è pure un fosfato di cromo, che si ottiene nel modo seguente: si scioglie una parte di bicromato di potassa in 10 p. d'acqua bollente e vi si aggiungono 3 litri di fosfato di calce, indi 1 chilogr. e 250 gr. di zucchero grezzo. Succede a termine di pochi minuti uno svolgimento copioso di gas, che dev'essere moderato gettando acqua sulla schiuma. Allorquando la reazione è a termine, si toglie dal fuoco e si lascia in quiete; nel giorno seguente il prodotto verde si è deposto. Si decanta il liquido sovrastante, in cui è dell'ossido di cromo disciolto; si lava per decantazione il precipitato, finchè il lavacro non manifesti reazione acida; si getta su tela a sgocciolare; si secca nella stufa.

Dalle proporzioni indicate degl'ingredienti si ritraggono 2 chilogr. $^1/_2$ di colore.

È inalterabile alla luce; non soggiace a decomposizione per opera dell'idrogeno solforato; non è distrutto dagli acidi, neppure concentrati, i quali tutto al più lo sciolgono lentamente. Può essere adoperato per via di stampa sulle stoffe e sulla carta, e sperimentato per la pittura ad olio, si conserva perfettamente.

Verde di Schneitzer.— L'A. lo preparò per le tele dipinte, valendosi di un fosfato solubile, di bicromato di potassa e di un riduttore. A tale effetto si riducono 15 p. di bicromato di potassa in polvere fina, si espone al calore fino a produrne la fusione acquea, e vi si aggiungono 36 p. di fosfato di soda cristallizzato e 6 p. di acido tartarico. Avviene un'effervescenza vivace, e il colore passa dal giallo al verde. Il residuo di questa reazione è una materia bruna,

Digitized by Google

porosa, solubile nell'acqua bollente e negli acidi diluiti, i quali tinge di verde. Ma se, invece di scioglierlo nel detto modo, si tratta, quando è secco, con acido cloridrico concentrato, ed in proporzione tale che l'acido rimanga semplicemente assorbito, indi si ripiglia con acqua calda, l'acido è sottratto, e ne resta un prodotto verde, insolubile nell'acqua, da cui si estraggono i sali di potassa e di soda per via di bollitura con acqua. Sottoponendolo in fine alla levigazione, e raccogliendolo su feltro e seccandolo, fornisce un bel verde intenso, che somiglia assai da vicino all'ossido verde di Guignet.

Verde arseniato di cromo. — È un bel verde, che comunemente si prepara per via di tintura, facendolo produrre sulla lana cromata, cioè che fu tenuta in bagno tepido di bicromato di potassa in soluzione satura, poi lavata, indi esposta all'azione riduttrice del solfito di soda. Rimane sulla fibra dell'ossido di cromo, il quale, portando la lana in bagno caldo di arsenito di soda o di acido arsenioso, induce l'acido suddetto a combinarglisi, onde si ottiene una bella varietà di verde chiaro, che pare assai più differente dal verde ottenuto coll'ossido di cromo solo quando si osserva alla luce solare, che non alla luce artificiale.

Alluminato di cromo e di cobalto, o *verde di Salvetat.* — Salvetat ottenne un verde turchese ed un verde d'erba, colori vetrificabili, utili per la decorazione ceramica, e che in certi casi, per avviso di Koeklin, potrebbero valere eziandio per la stampa delle tele.

Il verde turchese è di un verde azzurro speciale, non possibile da conseguire con semplici mescolanze di verde e di azzurro. Si prepara calcinando, entro atmosfera ossidante, 40 p. di allumina idrata, 30 p. di carbonato di cobalto e 26 p. di ossido di cromo. Si lava più volte, affine di togliere un poco di cromato solubile, che si forma nella reazione, e il colore, quando sia stato finamente macinato, possiede qualità di stabilissimo, e molta vivacità alla luce artificiale. Crescendo la proporzione dell'ossido di cromo, pende più al verde; aumentando quella del cobalto, più all'azzurro.

Il *verde d'erba* si produce dalla calcinazione di un misto d'idrato di allumina e di ossido di cromo.

Verde di Milory. — Uno dei più bei verdi che siano posseduti dalla pittura, ma sulla cui preparazione nulla si conosce, avendo l'inventore tenuto segretezza sul modo di ottenerlo. Ne' trattatisti è detto che si fabbrica con solfato di piombo, spato pesante, ferrocianuro di potassio e cromato di potassa. Ricchissimo di piombo, ha le qualità dei colori a base di questo metallo; onde possiede tinta ricchissima, si stende ottimamente col pennello, ed inoltre resiste a lungo alle emanazioni solforose ed alla luce del sole. La pittura ad olio lo adopera o solo, od associato con altri colori, ai quali si unisce senza repugnanza; il commercio lo fornisce in polvere od in trocisci, e quello in trocisci è pregiato maggiormente.

Si tentò di imitarlo mescendo insieme in certe date proporzioni del ferrocianuro di potassio, del solfato di ferro, dell'acetato di piombo e del bicromato di potassa. Se ne ha un prodotto di un bel verde, manchevole tuttavia di quella solidità che è speciale al verde di Milory.

Sesquicloruro di cromo come materia colorante. — Woehler propose il sesquicloruro anidro di cromo come materia colorante rossa per le carte dipinte, ed ecco con quale processo insegnò di prepararlo:

Si forma una pasta soda di ossido di cromo, di carbone e di colla di farina, e si divide in pallottoline, che si seccano e si versano entro crogiuolo, su cui si appone il coperchio e si colloca entro un crogiuolo maggiore. Ambidue i crogiuoli hanno un foro circolare nel fondo, entro i quali passa ed è lutata fortemente una canna di porcellana, lunga 15 centimetri, che s'inalza di poco entro il fondo del crogiuolo interno, la cui bocca è coperta da un piccolo crogiuolino per impedire la caduta delle pallottole. Sul crogiuolo maggiore od esterno è capovolto un terzo crogiuolo piccolo, con forellino nel fondo, per lo sfogo dei gas derivanti dalla reazione. Il sistema dei tre crogiuoli dev'essere posto sulla grata della fornace, avente un'apertura circolare nel mezzo, per cui esce al di sotto l'estremo inferiore della canna di porcellana, la quale è comunicante con un apparecchio d'onde si sviluppa del cloro. Quando l'apparecchio sia pieno di cloro, si dà il fuoco, e si scalda al rosso intenso il crogiuolo inferiore, regolando il fuoco in maniera che il crogiuolo superiore e capovolto si mantenga ad una temperatura la quale arrivi appena al rosso scuro. L'ossido di cromo reagisce col carbone ed il cloro; si svolge gas ossido di carbonio, si forma il sesquicloruro di cromo, che vaporizza, si sublima e si attacca alla parete interna del crogiuolo capovolto. È necessario che lo sviluppo del cloro continui fino a compiuto raffreddamento d'ogni cosa, perchè separando i crogiuoli quando il prodotto fosse caldo, attirerebbe l'ossigeno dell'aria e si convertirebbe di nuovo in ossido di cromo.

Il percloruro raccolto vuol essere lavato con acqua per togliere un poco di cloruro d'alluminio ingeneratosi tra l'allumina del crogiuolo ed il cloro. Se poi il cloro non fu sempre in eccedenza, si avrebbe del protocloruro di cromo, il quale determinerebbe la rapida soluzione nell'acqua del sesquicloruro, e la operazione sarebbe perduta.

È una materia in esili laminette rosse, splendenti e micacee, che si stempera fra le dita come fa il

talco, e che perciò può essere stesa e stemperata con grande agevolezza.

Colori dall'ossido di cromo.

L'ossido di cromo, anidro e idrato, è una materia colorante verde, la quale risulta di una tinta più o meno cupa od aperta, e più o meno gradevole, a seconda del modo con che fu preparata.

Il *verde di cromo*, od ossido anidro di cromo, si ottiene in più maniere: diremo dei processi antichi, indi dei moderni.

Si fa una soluzione concentrata di bicromato di potassa, si scalda ad ebollizione, e gli si aggiungono a poco per volta dei fiori di solfo, setacciati ed in polvere finissima. La mescolanza comincia a farsi verde, poichè il solfo si ossida a scapito dell'acido cromico del bicromato, e si converte in acido solforoso ed in solforico, che rimangono combinati colla potassa. Qualora l'operazione sia stata condotta avvedutamente, tutto l'acido cromico rimane ridotto in idrato di cromo gelatinoso. Si lava con acqua bollente, si secca, si calcina a rovente in crogiuolo, con che passa in istato anidro, e perde solfo che gli era commisto, e si riduce quale dev'essere per l'uso.

Volendosi preparare per via secca, e si precipita del bicromato di potassa con triidrato di protossido di mercurio, ben neutro, si raccoglie il precipitato giallo arancio, si lava, si secca in istufa, si polverizza e si calcina entro storta di arenaria, congiunta con allunga di porcellana, che mette capo in bottiglia contenente dell'acqua fredda; oppure si calcina al calore rosso in crogiuolo chiuso un misto di parti uguali del bicromato di potassa e di fiori di solfo, si liscivia il residuo con acqua, che ne scioglie solfato e solfuro di potassio, e lascia indisciolto dell'ossido di cromo.

Nel primo caso il cromato di protossido di mercurio si scompone con isprigionamento di ossigeno e di vapori mercuriali, e rimane un ossido di cromo di colore verde cupo, di qualità bellissima, ma troppo costoso perchè possa adoperarsi nella pittura ad olio; nel secondo caso l'ossido ottenuto è di tinta ricchissima, di verde più aperto, e di prezzo non soverchio.

Ma la preparazione del verde di cromo, per via secca, col solfo ed il bicromato di potassa, domanda parecchie cautele acciò il prodotto riesca bello, le quali furono indicate particolareggiatamente da Dietrich. In primo luogo occorre che il cromato di potassa sia privo di ferro, al possibile, ed in secondo luogo che non si polverizzi troppo grossamente. Seguendo tali norme, e polverizzando 5 parti di bicromato di potassa, passandolo per setaccio di crine fino, mescendolo con 1 p. di fiori di solfo; empiendone a metà un crogiuolo di Assia; coprendo il crogiuolo con lastra di ferro; scaldando al rosso scuro finchè siano cessate le fiamme del solfo; togliendolo dal fuoco e lasciando raffreddare lentamente il crogiuolo sempre coperto, se ne ha una massa fragile, di colore pallido, che deve essere polverizzata entro mortaio di ferro, setacciata, fatta bollire più volte con acqua, indi gettata su feltro, si spreme e si secca fortemente. È di un bel verde cupo, ma non possiede molta vivezza.

Se poi il bicromato di potassa conteneva del ferro, il prodotto risulta di un verde smeraldo sporco; ma si purifica colla digestione nell'acido cloridrico diluito, che ne sviluppa dell'idrogeno solforato, il ferro si scioglie, il verde si fa più aperto; ma si perde un poco di ossido di cromo perchè si discioglie nell'acido cloridrico. Da 4 p. di bicromato si ritraggono 2 p. $^1/_2$ e 2 p. $^3/_4$ di ossido di cromo, quale si usa per la pittura sulla porcellana.

Un altro metodo è di calcinare in crogiuolo una mescolanza di 3 p. di cromato neutro di potassa con 2 p. di sale ammoniaco, con che si forma cloruro di potassio ed ossido di cromo, il quale poi si lava e si secca, ecc.; questo non appare di un verde troppo gradevole; ma ricalcinandolo acquista un verde bellissimo. Da 100 p. del sale di cromo si hanno da 30 a 35 di ossido. Acciò l'operazione riesca a bene, occorre che si faccia intimamente il misto dei due sali, e che la temperatura sia accresciuta a poco a poco.

Binder insegnò di preparare il verde di cromo con mescere accuratamente 4 chilogr. di bicromato di potassa ed 1 chilogr. di fecola di pomi di terra, che si deve calcinare entro crogiuolo di terra a temperatura elevatissima. Si lava con acqua il prodotto affine di togliere il carbonato di potassa prodotto e la parte di cromato non decomposta, e il precipitato, raccolto su feltro e seccato, va sottoposto ad una seconda calcinazione, affine di scacciare l'acqua di cui è impregnato. Con questo processo si ottiene la metà circa in peso del bicromato adoperato. Il colore è molto bello e si stende facilmente sotto il pennello.

Ma fra tutte le varietà di verde di cromo è stimatissimo il *verde smeraldo*, o verde di Pannetier, la cui preparazione fu ignota per lungo tempo, finchè il Guignet scoperse con qual maniera si possa ottenere; onde d'allora in poi assunse il nome, e giustamente, di *verde di Guignet*. Anche Salvetat giunse a prepararlo quasi contemporaneamente.

Per fabbricarlo si fa una mescolanza di 1 p. di potassa e di 3 p. di acido borico cristallizzato, con tale quantità di acqua che torni sufficiente per formarne una poltiglia densa, e si scalda progressivamente fino al rosso scuro, entro forno di forma speciale. A quel grado di temperatura si sprigiona ossigeno, la materia si rigonfia e piglia colore verde cupo. Fa d'uopo non oltrepassare un certo limite

Digitized by Google

nella calcinazione, dacchè si formerebbe dell'ossido anidro, il quale renderebbe meno bella la tinta del prodotto. Si esaurisce con acqua bollente il prodotto stesso, e se ne ha un residuo di un bel verde smeraldo, che indi deve essere macinato accuratamente con acqua, acciò acquisti le proprietà che gli sono occorrenti per l'applicazione.

La fabbricazione in grande si eseguisce in forno a riverbero, e mantenendo costantemente il calore al rosso bruno. Quando la materia grezza rimane spugnosa e tumefatta è buon segno della riuscita.

Stando alle analisi di Guignet e di Salvetat, il residuo della calcinazione, dopo i lavacri cui fu sottoposto, è un idrato di sesquiossido di cromo, che perde 18,5 per 100 di acqua, allorchè sia scaldato a 200°. Ciò conduce alla formola $Cr^2O^3,4H^2O$. Per l'azione del calore tra l'acido borico e il bicromato di potassa s'ingenererebbe del borato di cromo e di potassa, od una mescolanza dei due borati, mentre si svolge acqua ed ossigeno; lisciviando poi con acqua calda, il borato di cromo si decomporrebbe, idratandosi, in ossido verde di cromo idratato, ed in acido borico. Durante la lisciviazione si rende libero molto calore, per l'effetto della doppia idratazione dell'ossido di cromo e dell'acido borico.

Teoricamente parlando, nell'acqua di lavacro si avrebbe da ricuperare tutto l'acido borico impiegato; ma nella pratica la cosa non avviene così. Quando si prepara industrialmente, se ne perde circa 30 per 100; perdita la quale si spiega dall'agevolezza onde l'acido borico suole essere travolto meccanicamente dal vapore d'acqua; oltre di che, tal verde, per quanto preparato e lavato con diligenza, suole sempre contenere una certa quantità di acido borico. Ed è poi curioso, come fu osservato dallo Scheurer-Kestner, che allorquando il prodotto soggiacque a tanti lavacri da crederlo esausto interamente dell'acido borico, se poi si lascia a sè in polvere, succede una nuova separazione di acido borico, che si può togliere facilmente con un nuovo lavacro.

La varietà segnata in commercio F N P contiene $^1/_2$ per 100 dell'acido suddetto; altre varietà ne inchiudono molto più, cioè fino ad 8 o 10 per 100. L'acido borico libero che vi si trova reca qualche inconveniente, poichè rende appiccaticci gli addensanti quando si usa nella stampa delle tele.

Schipton, dall'avere riscontrato l'acido borico in parecchi campioni di verde di Guignet ne dedusse che sia un borato basico di ossido di cromo idratato; se non che lo Scheurer-Kestner dimostrò erronea tale opinione, avendone ottenuto di privo affatto di acido borico. Per riuscirvi fece digerire con acido solforico il prodotto già lavato, per decomporre il borato di potassa, indi lo fece bollire per più ore con soluzione di soda caustica. Così purificato apparisce di un tono alquanto più cupo, e ciò probabilmente perchè sottrattegli le materie bianche che lo accompagnavano. Analizzatolo dopo le dette operazioni, lo trovò composto di

Ossido di cromo anidro	84,3
Acqua	15,4
	99,7

d'onde la formola $Cr^2O^3,3H^2O$.

Il verde di Guignet è un colore insolubile, analogo all'oltremare. Fra i colori plastici è uno de' più apprezzati dal fabbricante di tele stampate, per la bellezza, il lustro ed il tono della tinta. Possiede solidità a tutta prova, mentre in generale i verdi per applicazione danno tinte alterabili. Resiste non solo all'azione della luce, dell'aria secca ed umida, ma puranco al sapone ed a quei reattivi che possono distruggere il tessuto. È fra i verdi di luce, perchè la luce artificiale, in cambio di alterarlo, ne fa meglio risaltare la tinta; e ciò si comprende, dacchè appartiene a quel tono che fu classificato da Chevreul fra i verdi-azzurri.

La sua fabbricazione industriale essendo stata affidata a Scheurer-Kestner, questi abilmente superò le difficoltà che si opponevano alla buona riuscita, e fu per opera sua che in breve divenne una delle materie coloranti minerali da potersi usare per le tele a stampa, le carte dipinte, ed anche la pittura degli edifizii. Oltre di che, trovò il modo col quale prepararlo più facilmente, combinando 8 p. d'idrato di cromo grigio seccato a 100° con 4 p. di acido borico: si scalda al calore rosso; la materia si fonde e si produce un borato cromico, che si scompone coll'acqua in acido borico, che si scioglie, ed in idrato verde di cromo, che rimane indisciolto. Da ciò fu dimostrato che non occorre la formazione del doppio borato di cromo e di potassa, come suppose il Salvetat, per conseguire l'effetto.

Il verde di Guignet differisce dai colori analoghi a base di altri metalli per diverse proprietà caratteristiche:

1° Perchè apparisce non meno bello e puro alla luce artificiale, che sembra anzi avvivarlo;

2° Pel modo con cui si comporta quando è scaldato entro campanella di vetro, dacchè svolge acqua, si fa di un bruno nero, indi calcinandolo a rovente passa al verde cupo;

3° Perchè resiste agli alcali ed agli acidi minerali, concentrati e freddi;

4° Perchè contiene del cromo, il quale è facilmente manifestabile, allorquando se ne fa fondere un poco entro crogiolino di porcellana con nitro, e poscia si ripiglia con acqua, che scioglie del cromato neutro di potassa, il quale si può riconoscere dalla reazione coll'acetato neutro di piombo.

Digitized by Google

Per tali caratteri può essere distinto dai verdi che non sono a base di cromo; si discerne poi dagli altri verdi di cromo pel suo colore speciale e di bellezza ragguardevole, onde li supera tutti.

Quando sia applicato sui tessuti si riconosce dal tono del verde, e da ciò che, incenerendo il tessuto, e calcinando la cenere con nitro, se ne ritrae cromato di potassa.

Ne fu riscontrato in commercio, derivante dalla Germania, che conteneva cromato di barita, fino a 25 per 100. L'esplorazione è facile. Con acido cloridrico il cromato si scioglie e non il verde di cromo, e nel liquido si cerca la barita e l'acido cromico.

Essendo poi un prodotto di composizione fissa, si potrà sempre farne un assaggio per determinare se contenga la proporzione d'acqua e di ossido di cromo da cui è formato, e se non gli fossero mischiate sostanze eterogenee. Per determinarne poi il valore colorante nella stampa delle tele, se ne prenderanno 250 gr. in pasta e si stempreranno in 1 litro di soluzione di albumina; si opererà la stampa; si seccherà la stoffa, si vaporizzerà e si laverà. In allora facendo il confronto tra il colore ottenuto e quello che si ebbe con un campione perfetto, si vedrà se siavi uguaglianza o disuguaglianza.

Verdi di cromo di Casthelaz e Leune. — Stando agli autori, il loro verde di cromo sarebbe paragonabile per intero a quello di Guignet, tanto per la composizione che per le proprietà fisiche e chimiche, bellezza di tinta, ecc., e si preparerebbe esclusivamente per via umida.

Per riuscire nell'intento si valgono dell'azione lenta di certi corpi, mediante i quali l'ossido di cromo è precipitato lentissimamente da taluno dei suoi sali. A tale scopo pongono in opera idrati metallici insolubili o poco solubili, carbonati metallici idratati, solfuri metallici od altri composti contenenti un acido debole, con che si avrebbe un'azione lenta, ma progrediente e costante. Può giovare anche a ciò un metallo capace di decomporre l'acqua e combinarsi coll'acido del sale di cromo, quali lo zinco ed il ferro.

A conseguire l'effetto, si prepara una soluzione di solfato, sesquicloruro o di allume di cromo, o di altro sale solubile di esso, e si converte col mezzo della bollitura nella modificazione verde, indi, quando il liquido sia raffreddato tra 8 e 10° c., gli si aggiunge a poco a poco dell'allumina idratata e gelatinosa, ovvero dell'idrato, carbonato o solfuro di zinco precipitati di recente; e questi in quantità bastevole per saturare l'acido del sale di cromo. La reazione si compie agevolmente; ma può essere sollecitata col mezzo del calore a temperatura crescente fino a bollitura. L'ossido idrato di cromo, *di un verde stupendo, superiore a quello del verde di Guignet* (?), è raccolto, lavato, seccato, ed in istato da usarsi come materia colorante.

Qualora il corpo precipitante sia tale, che coll'acido del sale di cromo dia nascimento a composti insolubili, il tono del verde verrà modificato a seconda del colore dell'altro composto da cui rimane accompagnato. Il nuovo verde possederebbe molta intensità e coprirebbe perfettamente.

Ossido di cromo cristallizzato ed iridescente. — Otto trovò che facendo passare con lentezza una corrente di cloro entro canna di porcellana o di arenaria, nella quale siasi introdotto del bicromato di potassa, che dev'essere scaldata moderatamente, succede decomposizione, per la quale si forma dell'acqua, del cromato di potassa e dell'ossido di cromo. Compiuta la reazione, il che si conosce dalla cessazione dei vapori acquei, e raffreddata la materia, questa si estrae e si scioglie nell'acqua, che s'impadronisce del cromato neutro di potassa e lascia indisciolto l'ossido di cromo in forma di piccolissime pagliuole di un verde cangiante, le quali, stemperate nell'acqua, vi rimangono sospese per un certo tempo con quel colore iridescente che è delle elitre di certi scarabei dorati. È quasi insolubile negli acidi; scaldandolo incupisce; levigandolo, e perciò separando le parti più tenui dalle più grossolane, si ha bellissimo.

La cristallizzazione si effettua, perchè l'ossido di cromo nell'atto in cui si produce scioglierebbesi nel cromato di potassa fuso, d'onde poi si deporrebbe cristallizzato per raffreddamento. Ciò spiegherebbe come col solo acido cromico e idrogeno non si riesca ad ottenere l'ossido cristallizzato.

Verde di cromo leggiero. — Fu preparato da Boettger, e si ottiene macinando insieme 1 p. in peso di acido picrico e 2 p. in peso di bicromato di ammoniaca in polvere fina, e secco perfettamente. Compiuta la mescolanza, si getta a poco a poco entro cassula piatta di porcellana, nella quale si tenga della segatura di legno accesa. Succede deflagrazione e ne rimane un ossido di cromo di un verde chiaro puro ed in uno stato di somma divisione. Si dovranno osservare alcune cautele affine di evitare gl'inconvenienti della viva scintillazione che succede, per cui sono lanciate qua e là particelle infiammate; si circonderà, cioè, la cassula con un grosso e grande foglio di carta bianca, il quale impedirà la dispersione delle scintille.

Colori di cromo per la pittura sulla porcellana.

Creuzburg insegnò di preparare parecchi composti di cromo da usare per la decorazione ceramica, in ispecie pel coloramento a disegni della porcellana, e di cui qui parleremo coi debiti particolari.

Giallo di cromo da applicare sull'invetriature. — Si fa una soluzione di bicromato di potassa, e vi si

Google

versa del cloruro di bario, finchè si formi precipitato. Si raccoglie il cromato di barita, si lava con acqua, si secca tra fogli di carta bibula, indi se ne prende un dato peso, che si mesce con tre volte tanto, pure in peso, di quel fondente che si chiama di carmino (composto di 3 p. di borace calcinato, 3 p. di silice calcinata ed 1 p. di minio), si applica sulla vernice, e per via di cottura si riesce ad un bel giallo di solfo.

Verde di prato sotto invetriatura. — Si adopera la stessa mescolanza che si dà alla porcellana sotto la vernice, cuocendo poi all'alta temperatura delle fornaci da porcellana. Il cromato di barita rimane decomposto per la temperatura elevata; la barita si combina colla silice della invetriatura, e l'acido cromico perdendo ossigeno si riduce in ossido di cromo. È un verde più bello di quello che si consegue dal cromato di mercurio, e di costo anche minore, la qual cosa non è priva di considerazione qualora si tratti di una fabbrica in grande.

Quando si tratta di porcellane di qualità inferiori si usano verdi meno costosi, ed è per ciò che appaiono di colori sfucidi e non ischietti; se tuttavolta si adoperasse il cromato di barita, se ne avrebbe un bel colore, ed a miglior prezzo dei verdi impuri. Se stendesi sulle porcellane svetriate il detto cromato, unito con un poco di feldispato ed una tenue quantità di fondente privo di piombo, per la pittura, decorazione o disegni a stampa, si rimarrà maravigliati della bellezza della tinta che si ottiene; ma poichè in molte fabbriche mancano i chimici, e ripugna di preparare la materia colorante da sè, per tema di mala riuscita, perciò il Creuzburg credette opportuno di fornire le indicazioni particolareggiate con cui si ottiene il cromato di barita per l'uso mentovato.

Si prendono, dice egli, 60 gr. di cloruro di bario e 75 gr. di cromato di potassa; si polverizzano separatamente e si fanno sciogliere, ciascuno da sè, in mezzo litro di acqua piovana calda; si versa quella del sale di bario nell'altra, agitando; indi, compiuto il versamento, si lascia deporre il precipitato. Si decanta il liquido colorato; si stempera la posatura in acqua piovana, e poi si decanta, e ciò si replica una seconda volta. Si getta allora il cromato di barita indisciolto su feltro, si attende che sia sgocciolato, si secca, e se ne ritraggono 60 gr. all'incirca.

Rosso scarlatto sull'invetriatura. — Facciasi mescolanza di 1 p. in peso di cromato di piombo giallo, non di quello arancio, con 3 p. di minio, e si usi nel modo consueto pei colori ceramici, detti di muffola, ossia preparati per calcinazione, sull'invetriatura, e si riuscirà ad un rosso scarlatto magnifico col mezzo della cottura, ma che sventuratamente non sempre è uniforme, ed ha macchie di giallo e di rosso, e diventa rosso affatto e senza lustro, nell'uscire dalla fornace. Tuttavolta, quando si voglia ottenere uno scarlatto uniforme e lucido, è necessario che si abbia riguardo principalmente alla temperatura, per cui al decoratore farà d'uopo studiarne l'applicazione, affine di prevalersi del grado di calore occorrente nella cottura. Si può nondimeno trarre qualche partito della sua mutabilità nell'uscire dalla fornace, e delle screziature gialle e rosse di cui si veste, giovandosi per dipingere tulipani e garofani macchiettati, come al naturale.

CROMO (DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA, E SEPARAZIONE DAGLI ALTRI CORPI) (*chim. anal.*). — Il cromo forma tre serie di sali, in due delle quali partecipa come ossido basico, mentre nella terza si comporta come acido. Varie sono perciò le maniere colle quali risponde ai reagenti generali, secondo che si riscontra in istato di *protossido*, di *sesquiossido* e di *acido cromico*. Diremo partitamente delle reazioni fornite dalle singole classi dei suoi composti, premettendo quelle principali che appartengono in comune a tutte.

Reazioni comuni a tutti i composti di cromo. — I composti di cromo quando siano mescolati con *nitro* e con *alcali carbonato*, indi calcinati, forniscono un residuo, il quale, ripigliato con acqua, si scioglie per una parte in istato di cromato alcalino, che, neutralizzato coll'acido acetico, produce un precipitato giallo coi sali di piombo, e rosso coi sali di argento.

Gli ossidi di cromo ed i loro sali fusi col borace nella fiamma ferruminatoria, interna od esterna, danno nascimento ad una perla vetrosa di colore verde di smeraldo. Fanno ugual cosa i cromati, purchè le loro basi non siano di natura da formare un vetro colorato col borace, e che però modificherà la tinta speciale derivante dal cromo. Il fatto che si ottiene il verde colla fiamma interna ed esterna fa discernere il cromo dall'uranio e dal vanadio, i quali sono atti a colorire di verde il borace allorchè si tengono soltanto nella fiamma interna.

Reazioni dei sali cromosi o di protossido di cromo (CrO). — Sono poco stabili e tendono a convertirsi in sali di perossido per opera dell'ossigeno atmosferico. Trattati con diversi reagenti, manifestano le seguenti proprietà:

Colla *potassa* danno origine ad un precipitato bruno dell'ossido intermedio Cr^3O^4, e si sviluppa dell'idrogeno.

Coll'*ammoniaca* formano un precipitato bianco verdognolo.

Coi *solfuri alcalini*, un precipitato nero.

Col *ferrocianuro di potassio*, un precipitato giallo-verdognolo.

Col *cromato di potassa*, un precipitato bruno di ossido intermedio di cromo.

Col *bicloruro di mercurio* producono azione ri-

Digitized by Google

danno nascimento ad allume di cromo verde o viola.

I cromati solubili danno poi eziandio le reazioni seguenti:

Coi sali solubili *di barita*, un precipitato giallo di cromato di barita, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi nitrico e cloridrico, perchè lo trasformano in bicromato;

Coi sali di *bismuto*, ad un precipitato giallo di tuorlo d'uovo, insolubile nell'acqua, e che col tempo si fa denso e cristallino, solubile negli acidi nitrico e cloridrico;

Coi sali di *piombo*, ad un precipitato di colore giallo chiaro od arancione, secondo che la soluzione sia diluita o concentrata, lievemente solubile negli acidi nitrico e cloridrico, facilmente nella potassa;

Coi sali *mercurosi*, ad una polvere di un rosso vivace o di un rosso di mattoni (secondo che s'ingenera del cromato neutro o basico di protossido di mercurio) solubile nell'acido nitrico;

Col nitrato d'*argento*, ad un precipitato rosso insolubile di cromato d'argento.

Modo di scoprire traccie di cromo nel ferro, nelle ghise, negli acciai e nei minerali ferruginosi. — Quando i metalli mentovati ed i minerali contengono tenui quantità di cromo, torna difficile di svelarne l'esistenza, perchè il ferro, sia solo, sia in istato di carburo nelle ghise o negli acciai, od ossidato nei minerali, lo maschera con pertinacia qualora esso cromo vi si riscontri in proporzioni piccolissime. Terrail indicò un metodo semplice e speditivo per riuscirvi.

Si tratta il ferro od il minerale coi metodi consueti (acido nitrico, acqua regia) per avere disciolti i metalli e la silice indisciolta, e perchè il ferro si trovi sciolto in sesquiossido. Si precipita in allora con soluzione concentratissima di potassa, usata in eccedenza, indi si stilla a goccie a goccie nel liquido contenente il precipitato, e scaldato tra 80 e 90° c., una soluzione molto diluita di permanganato di potassa, finchè succeda scoloramento. La reazione è a termine allorquando il liquido assume un colore verdognolo, derivante da manganato di potassa, che più non si cede ossigeno agli ingredienti.

Si feltra, si satura il liquido con acido acetico, il quale riduce immediatamente il poco manganato che era rimasto indistrutto, poscia si aggiunge un poco di acetato di piombo, d'onde, se vi ha cromo (già convertito in acido cromico), si ha precipitato di cromato di piombo.

Determinazione quantitativa del cromo come elemento basico. — Allorquando il cromo sia in istato basico di sesquiossido ed in soluzione, si tratta con ammoniaca il liquido caldo, e si mantiene il calore per mezz'ora all'incirca, fino ad un grado prossimo a bollitura. La precipitazione è compiuta allorchè il liquido apparisce scolorito.

L'ammoniaca, allorquando si opera su di un sale, precipita parte dell'ossido di cromo, ma ne ridisciogliе anche una parte, e la soluzione diventa rossa; perciò la necessità di protrarne lo scaldamento, acciò si decomponga la combinazione di ammoniaca e sesquiossido di cromo che si forma in tal caso.

Si raccoglie il precipitato, si lava, si secca e si calcina in crogiuolo di platino, su cui si appone il coperchio che gli appartiene affine d'impedire che non schizzi via qualche particella di materia. Il residuo calcinato è sesquiossido di cromo anidro, dal cui peso si dedurrà il quantitativo del cromo metallico. Se il sale di cromo è insolubile, deve farsi disciogliere nell'acido cloridrico prima di trattarlo coll'ammoniaca; se fosse stato calcinato nel prepararlo, in modo che rifiutasse di sciogliersi nell'acido cloridrico, deve essere fuso con carbonato di soda.

Quando il sale di cromo sia ad acido organico, in allora si può determinare con molta esattezza quanto di ossido di cromo contenga, col mezzo della semplice calcinazione in contatto dell'aria, protraendola fino al punto che tutta la materia organica e carbonosa rimanga distrutta e trasformata in prodotti volatili e gasosi: il residuo sarà di sesquiossido di cromo anidro e puro, posto che il sale non contenesse altri metalli.

Il cromo ne' suoi sali, solfuri ecc. si determina pure in istato di cromato di piombo. A tale effetto si riduce in polvere fina il composto cromico, si mesce con parti uguali di nitrato di potassa e di carbonato di potassa, operando entro crogiuolo ampio di platino, affinchè la materia non trabocchi nel rigonfiare. Quando la mescolanza è in fusione, si toglie il fuoco e si lascia raffreddare; si ripiglia con acqua bollente, si inacidisce con acido acetico, indi vi si versa dell'acetato di piombo neutro. Il cromo precipita tutto quanto in istato di cromato di piombo, che si raccoglie su feltro, si lava, si secca a 100° e si pesa.

Separazione del cromo dagli altri metalli.

Per alcuni metalli la separazione è facile; per altri, che gli assomigliano nelle proprietà chimiche, torna più disagevole, onde furono proposti mezzi diversi (e diremo dei principali) per riuscire all'intento con facilità e precisione.

Separazione dai metalli alcalini, e metalli terroso-alcalini. — Se l'ossido di cromo è in soluzione neutra od acida, si giunge ad ottenerlo separato mediante l'ammoniaca, purchè si abbia cura, nel caso dei metalli terrosi-alcalini, d'impedire l'accesso dell'aria, il cui acido carbonico essendo assorbito dall'ammoniaca, produce del carbonato, d'onde sarebbe precipitata una parte della terra alcalina. Valendosi della stessa maniera, ma con aggiunta di sale am-

Digitized by Google

moniaco alla soluzione, si può separarlo dalla magnesia.

Si giunge eziandio a disgiungerlo dalle terre alcaline precipitando ossido di cromo e le dette terre con un carbonato alcalino, e indi calcinando il precipitato con una mescolanza di carbonato di soda che l'acqua discioglie, mentre le terre alcaline rimangono indisciolte; dal liquido, neutralizzato con acido acetico o nitrico, è precipitato l'acido cromico col mezzo del nitrato mercuroso.

Separazione dall'allumina, glucina ed altre terre non alcaline. Per disgiungerlo dall'allumina e dalla glucina si tratta la soluzione con potassa in eccedenza e si fa bollire. L'ossido di cromo precipita per intero e da solo.

Ma la separazione riesce più compiuta pigliando un'altra via. Si fonde il composto con nitro e carbonato di soda; si liscivia con acqua; si aggiunge dell'acido nitrico in eccesso sulla parte indisciolta per disciogliere tutto ciò che non si disciolse nell'acqua, e dalla soluzione nitrica sono precipitate l'allumina e la glucina col mezzo dell'ammoniaca.

Chanchel insegnò una seconda maniera di trasformare l'ossido di cromo in acido cromico, per indi procedere alla separazione dell'allumina e della glucina. Si tratta la materia salina con potassa in eccesso e con perossido di piombo. Il cromo si converte in cromato di piombo, il quale rimane disciolto nell'alcali. Si feltra per separare l'eccesso del perossido e qualsivoglia altra materia insolubile che vi fosse; si soprassatura il liquido feltrato con acido acetico, e con ciò precipita il cromato di piombo.

Quando poi si abbia il cromo associato con tutti i metalli del terzo gruppo, esclusa l'allumina, si calcina con carbonato e nitrato di potassa in parti uguali e si liscivia la massa calcinata con acqua bollente. Il cromo si scioglie in istato di cromato alcalino, e gli altri ossidi rimangono indisciolti sul feltro.

Separazione del cromo dal ferro e dal manganese. — Per separarlo da questi due metalli si fa sciogliere (quando è possibile) il composto nell'acido cloridrico, e si aggiunge carbonato di barita. Tutto l'ossido di cromo precipita, lentamente sì, ma per intero. Si lava il precipitato, si discioglie nell'acido cloridrico; se ne toglie coll'acido solforico la barita disciolta, e l'ossido di cromo coll'ammoniaca. Nella soluzione da cui fu disgiunto il cromo, e che contiene ferro e manganese, si toglie pure la barita con acido solforico, e poscia si viene a determinarvi i due metalli coi metodi consueti.

È tuttavolta da considerare che si riesce nell'intento qualora il ferro vi sussista in istato di protossido; qualora si supponesse che ve ne fosse in sesquiossido, si dovrebbe nella soluzione cloridrica far gorgogliare dell'idrogeno solforato, finchè tutto il ferro sia ridotto al minimo di ossidazione, indi scaldare, escludendo l'aria, a discacciare l'eccedenza dell'idrogeno solforato. Per meglio riuscire all'esclusione dell'aria, mentre si scalda, s'introduce una corrente di acido carbonico nell'apparecchio, che, mentre preserva il ferro dal soprossidarsi, agevola lo sviluppo dell'acido solfidrico.

Quando il composto di cromo contiene del ferro in uno dei suoi ossidi, e qualche altro ossido metallico non solubile in un carbonato alcalino, si può operare come siamo per dire. Si fa fondere il composto in crogiuolo di platino insieme a carbonato di potassa. Per l'intervento dell'ossigeno atmosferico, che rimane assorbito, l'ossido di cromo e l'ossido di manganese, se ve ne ha, si convertono in acido cromico ed in acido manganico e divengono solubili coll'alcali; il ferro si converte per intero in sesquiossido, e rimane indisciolto.

Si neutralizza con acido nitrico il liquido feltrato e si precipita con nitrato mercuroso. Si aggiunge alcole al precipitato, e si fa bollire quanto basta perchè l'acido cromico sia ridotto in sesquiossido, il quale rimane indisciolto e si precipita in fine con ammoniaca.

Quando il composto è solubile per intero negli acidi (e ciò avviene se non fu calcinato), si neutralizza con potassa in lieve eccedenza e vi si fa passare una corrente di cloro; si forma clorato di potassa. Potrebbesi operare anche sul composto calcinato, purchè si tenga sospeso nella liscivia potassica e vi si gorgogli del cloro, si ottiene la produzione del cromato alcalino; ma la reazione non riesce mai per intero.

Difficilissima è la decomposizione del cromito di ferro, o *ferro cromato* nativo, onde parecchi chimici vi si adoprarono per riuscirvi. Se facciasi fondere il minerale con carbonato e idrato, e nitrato di potassa, e si tenga in fusione molto a lungo, non per questo si è certi che tutto rimanga decomposto. Per cui giova meglio polverizzarlo finissimamente e calcinarlo in crogiuolo di platino con bisolfato di potassa. La decomposizione risulta più compiuta che non col nitro ed il carbonato di potassa; nella materia fusa il cromo rimane in istato di sesquiossido, combinato coll'acido solforico, insolubile nell'acqua, negli acidi e negli alcali, per cui fa d'uopo rifonderlo con nitro ed un carbonato alcalino, che ne compie la decomposizione.

Abich consigliò di decomporre il ferro cromato, calcinandolo al rosso candente, in crogiuolo di platino, con una quantità quadrupla di carbonato di barita.

Rivot propose di polverizzare finissimamente il minerale, collocarlo in barchetta di porcellana, collocarlo entro canna pure di porcellana, scaldare a rovente, e mantenere il calore per quattro ore, men-

tre vi passa per entro una corrente d'idrogeno puro e secco. Colle descritte condizioni l'ossido di ferro è ridotto in metallo (mentre a temperatura meno elevata ed in più breve tempo non vi si riuscirebbe), per cui si digerisce per 24 ore con acido nitrico. Tutto il ferro si discioglie, e il sesquiossido di cromo rimane perfettamente indisciolto. Si può rendere poi solubile detto sesquiossido fondendolo con potassa e nitro, e precipitare con acetato di piombo l'acido cromico.

Blodget Brigton pubblicò recentemente (1870) un nuovo metodo per l'analisi del ferro cromato. Si riduce il minerale in polvere fina, se ne pesano 5 decigrammi, e se ne fa mescolanza con 4 grammi del flusso seguente: clorato di potassa 1 p.; calce sodata 3 p. Si scalda per 1 ora $^1/_2$ a rosso vivissimo, entro crogiuolo di platino. Si lascia raffreddare acciò la materia possa essere staccata facilmente dal crogiuolo; si polverizza e si fa bollire con 18 c. c. di acqua per 1 a 3 minuti; raffreddata che sia, le si aggiungono 15 c. c. di acido cloridrico, e si agita con bacchetta di vetro. Tutto si discioglie, meno la silice; il ferro in istato di sesquiossido ed il cromo in istato di acido cromico. Si aggiunge in allora del solfato ferroso preparato con un grammo di ferro puro, e ogni cosa mescolata insieme, e con esse le acque di lavacro si compone una soluzione di 200 c. c. L'acido cromico agendo sul solfato ferroso introdotto, lo converte in solfato ferrico, mentre esso si riduce in sesquiossido di cromo, ossia a gr. 0,4663 di Cr^2O^3. Per dosare poi il ferro, si riconduce a sale di protossido col mezzo dello zinco, indi se ne fa l'assaggio col permanganato di potassa.

Quando il cromo sia col solo manganese, si fonde colla potassa caustica e si mantiene in fusione per un dato tempo: cromo e manganese si combinano coll'alcali in cromato e permanganato. Si sciolgono nell'acqua, si aggiunge dell'alcole e si lascia a sè per un certo tempo: tutto l'acido permanganico è disossidato parzialmente e ridotto in perossido di manganese che precipita, mentre il cromo rimane disciolto in istato di cromato.

Separazione del cromo dal ferro, manganese ed allumina. — Barff è d'avviso che non si riesca ad una separazione esatta dal ferro, manganese e allumina quando è seco loro accompagnato, valendosi della fusione col nitro e il carbonato di soda; per cui preferisce di operare l'ossidazione collo sciogliere i quattro ossidi, già polverizzati, lavati con acqua e seccati nell'acido nitrico concentrato, facendo aggiunta di tempo in tempo del clorato di potassa nella soluzione bollente, e continuando finchè l'ossidazione si trovi a termine, la qual cosa avviene a capo di 5 minuti. Se l'acido non è concentrato perfettamente l'ossidazione procede lenta, perchè l'acqua la impedisce. L'ossido di cromo è trasformato per intero in acido cromico. Trattando poscia con potassa sono precipitati gli ossidi di ferro e di manganese, e nel liquido alcalino feltrato rimangono l'allumina e l'acido cromico. Questo è poi precipitato col mezzo della barita.

Separazione del cromo dal titanio, tantalo, niobio, rame, stagno e piombo. — Per separarlo dal titanio, tantalo e niobio si aggredisce il composto con una mescolanza di nitro e di carbonato di potassa; si liscivia con acqua; si fa bollire con acido cloridrico che riduce il cromo in istato di sesquiossido e lo discioglie, indi si precipita col mezzo dell'ammoniaca.

Quando poi si avesse a separare dal rame, stagno e piombo e dagli altri metalli dell'ultimo gruppo, basterà l'acido solforico, che li riduce in solfuri insolubili, mentre non precipita punto il sesquiossido di cromo disciolto.

Separazione dell'ossido di cromo dall'acido cromico. — Allorquando l'ossido di cromo e l'acido cromico sono in mescolanza e sciolti, se ne ottiene la separazione col mezzo dell'acetato di piombo che precipita il solo acido cromico in cromato di piombo insolubile. Maus consiglia di non eccedere coll'acido libero, perchè, qualora fosse in esuberanza non lieve, il cromato di piombo non precipiterebbe per intero, ed una certa quantità, sebbene non molta, rimarrebbe disciolta. Nel liquido si fa passare una corrente d'acido solfidrico, che ne separa il piombo rimastovi, poi si precipita con ammoniaca il sesquiossido di cromo.

Si può anche separare il sesquiossido di cromo in soluzione coll'acido cromico valendosi del nitrato mercuroso, che precipita l'acido cromico, dopo avere previamente neutralizzata la soluzione. Si feltra e si tratta il feltrato con ammoniaca; ne precipita l'ossido di cromo insieme ad un sale di mercurio, ma calcinando rimane fisso il solo ossido di cromo.

Dosamento del cromo nei cromati. — Si dosa l'acido cromico nei cromati o riducendolo ad ossido di cromo, o precipitandolo in cromato di piombo. Per la trasformazione dell'acido cromico in ossido, si scalda il cromato insieme con acido cloridrico ed alcole, ovvero si tratta con idrogeno solforato; in ambedue i casi succede riduzione. L'ossido di cromo è indi precipitato dal liquido col mezzo dell'ammoniaca. La prima maniera di procedere è conveniente per le soluzioni allungate: la seconda per le concentrate. Allorchè si fece uso dell'acido solfidrico è opportuno di lasciare il liquido per lungo tempo in luogo tepido, acciò si deponga il solfo interamente, e poscia trattare con ammoniaca: si può anche dibatterlo con un poco di solfuro di carbonio che scioglie il solfo, e separare i due liquidi per decantazione. Trovato il peso dell'ossido di cromo (anidro), si moltiplica per 1,309 ad avere quello dell'acido

by Google

cromico. Quando si voglia procedere alla determinazione col mezzo di un sale di piombo, si deve avere il cromato sciolto, e qualora fosse di reazione alcalina, si neutralizza con acido acetico, indi vi si versa dell'acetato di piombo: precipita il cromato di piombo, che si raccoglie su feltro tarato, si lava e si secca a 100°. Il peso del cromato di piombo, moltiplicato per 0,3128, fornisce quello dell'acido cromico.

Taluno si vale anche di un sale di barita in cambio di un sale di piombo, essendochè anche il cromato di barita è insolubile. In ambedue i casi è tuttavolta da rammentare che il cromato non deve contenere acido solforico, acido fosforico, o qualche altro sale capace di precipitare o col piombo o colla barita. Coll'acido solforoso si ottiene la riduzione nei cromati dell'acido cromico in ossido, e più rapidamente che non avvenga coll'acido solfidrico; ma il Rose consiglia di dare la preferenza all'acido solfidrico.

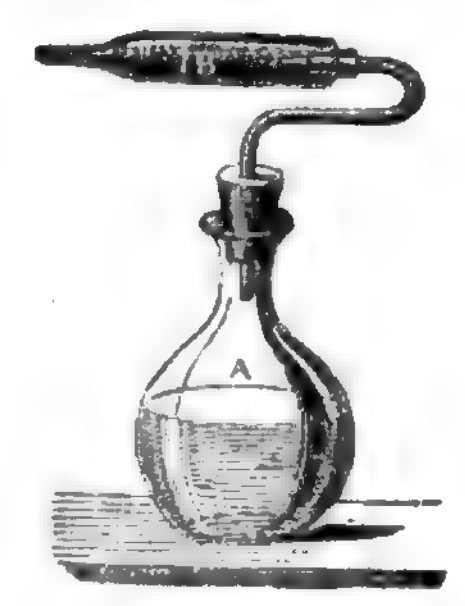
Altri usano l'acido ossalico, che sciolgono nel liquido contenente il cromato, e che dev'essere di reazione acida, e scaldano. L'acido ossalico si ossida a scapito dell'acido cromico, convertendosi in anidride carbonica; frattanto si ingenera ossido di cromo. Si opera in apparecchio (fig. 119) da cui si svolge l'acido carbonico in istato secco, e dalla diminuzione di peso dell'intero apparecchio si deduce la quantità di acido ossalico decomposta dall'acido cromico, quindi quella dell'acido cromico stesso: A è la bottiglia per la reazione: B è un tubo pieno di cloruro di calcio per assorbire l'umidità seco trasportata dall'acido carbonico.

Un altro metodo per la determinazione dell'acido cromico, consigliato dal Rose, consiste nel neutralizzare la soluzione del cromato col mezzo dell'acido nitrico, indi versarvi del nitrato di protossido di mercurio. Formasi un precipitato rosso, voluminoso, che si lava con soluzione dello stesso nitrato, indi si secca e si calcina in crogiuolo di platino.

Si ottiene a residuo dell'ossido di cromo, dalla cui quantità si calcola quella dell'acido cromico, moltiplicandone il peso per 1,309, come fu detto di sopra.

Quando si abbiano cromati insolubili, fa d'uopo di

Figura 119.



trasformarli in solubili, mediante un alcali caustico: per lo più la potassa.

Dosamento dell'acido cromico col metodo volumetrico. — Bunsen procede alla determinazione dell'acido cromico, col metodo volumetrico, per via indiretta. A tal uopo si prende una quantità pesata del cromato, e si fa bollire in apparecchio distillatorio con acido cloridrico, facendo arrivare il gas cloro che se ne sviluppa in una soluzione d'ioduro di potassio. Si rende libero dell'iodio, la cui quantità è poi determinata col mezzo dell'acido solfidrico o dell'iposolfito di soda, secondo il metodo di Dupasquier, o quello di Fordos e Gelis (*vedi* IODIO [DETERMINAZIONE DELL'], *chim. anal.*).

La reazione tra l'acido cromico e l'acido cloridrico è espressa dalla equazione:

$$2CrO^3 + 12HCl = 2CrCl^6 + 6H^2O = Cr^2Cl^6 + Cl^6 + 6H^2O.$$

Dunque per ogni molecola di acido cromico si rendono liberi 3 atomi di cloro.

Rube si valse, pel dosamento volumetrico dell'acido cromico, della proprietà posseduta dall'acido stesso di convertire il ferrocianuro di potassio in ferricianuro: un equivalente di acido cromico trasforma 3 equiv. di prussiato giallo in prussiato rosso.

Si sciolgono 40 gr. di prussiato giallo nell'acqua, e si diluisce la soluzione sino ad averne un litro, e si scioglie pure un dato peso del cromato (da 0gr,3 a 0gr,7) in 150 centimetri cubi di acqua stillata, inacidita con acido cloridrico; sul cromato si versa con buretta la soluzione del cianuro, mescolando sempre, finchè pigliandone una goccia con uno specillo, e lasciandola cadere sopra altra goccia di protocloruro di ferro in soluzione fortemente acida, si vegga che non produce una macchia di colore azzurro-verdognolo, segno che il prussiato giallo è in lieve eccedenza. Se non eccede ancora, la macchia prodotta nel protocloruro di ferro è bruna, senza indizio di precipitato.

Zulkowsky tiene altra maniera: si ha in soluzione il cromato; gli si aggiunge dell'ioduro di potassio privo assolutamente d'iodato, e indi dell'acido cloridrico puro. Si lascia la mescolanza in quiete per mezz'ora, acciò la reazione tra l'acido cromico e l'acido cloridrico sia compiuta, e perciò siasi svolta una proporzione d'iodio corrispondente a quella del cloro fattosi libero. Se poi la soluzione fosse molto diluita, converrebbe aspettare più ore. Si co-

Digitized by Google

nosce che la reazione è a termine dal colore verde puro che assume il liquido; in allora si aggiunge un poco di colla d'amido, e si determina l'iodio libero valendosi dell'iposolfito di soda.

La preparazione della soluzione titolata dell'iposolfito dev'essere fatta in modo che un centimetro cubo di essa estingua tanto d'iodio da corrispondere ad un c. c. della soluzione di cromato contenente 0gr,003349 di acido cromico: a tale effetto si fanno sciogliere 24gr,8 d'iposolfito di soda in un litro di acqua, e se ne deduce il valore volumetrico da ciò, che deve corrispondere esattamente ad un litro di soluzione di bicromato di potassa contenente 4gr,9196 del detto sale.

Separazione dell'acido cromico dagli altri acidi. — Per determinare l'acido cromico accompagnato dell'*acido solforico*, si comincia a trasformare l'acido cromico in ossido, valendosi dell'acido cloridrico puro, e scaldando a discacciare il cloro che si sviluppa. Compiuta la reazione, si diluisce notevolmente il liquido, e si precipita l'acido solforico con cloruro di bario; si feltra, si toglie l'eccedenza della barita con acido solforico, e si precipita l'ossido di cromo col mezzo dell'ammoniaca. Dal peso del primo precipitato di solfato di barita e quello del sesquiossido di cromo si deducono le quantità rispettive di acido solforico e di acido cromico.

Se l'*acido fosforico* è misto in soluzione coll'acido cromico, si comincia dal precipitare il primo aggiungendo ammoniaca in eccesso ed un sale solubile di magnesia; si feltra, e nella porzione liquida si determina l'acido cromico, od in cromato di piombo, o di barita, ovvero di protossido di mercurio, oppure riducendolo in sesquiossido di cromo, sciegliendo l'uno o l'altro dei metodi, conforme ai casi.

Quando l'acido cromico è in mescolanza coll'*acido cloridrico*, si tratta dapprima con nitrato d'argento, poscia si espelle l'eccedenza dell'argento disciolto, valendosi dell'acido solfidrico che riduce contemporaneamente l'acido cromico in sesquiossido, il quale è poi precipitato col mezzo dell'ammoniaca.

Circa all'*acido silicico*, si separa dall'acido cromico, come si fa colle sostanze terrose, e l'acido cromico è determinato con ridurlo in ossido di cromo.

Rispetto agli *acidi dell'arsenico*, si comincia a trattare la mescolanza con acido cloridrico ed alcole per ottenere la nota riduzione dell'acido cromico; si precipita l'acido dell'arsenico col mezzo dell'acido solfidrico, si feltra il liquido, e si dosa l'ossido di cromo mediante l'ammoniaca.

Separazione dell'acido cromico dagli alcali. — L'acido cromico può essere separato dagli alcali, quando è in soluzione neutra, valendosi del nitrato di protossido di mercurio, che precipita tutto l'acido cromico. Ovvero si può scaldare il cromato alcalino con acido cloridrico ed alcole, scacciare l'alcole rimanente, e precipitare con ammoniaca l'ossido di cromo formatosi. Qualora si tratti di cromato di ammoniaca, basta calcinarlo per ottenere ossido di cromo puro ed anidro.

I cromati alcalini in istato solido, calcinati con sale ammoniaco, forniscono ossido di cromo puro ed anidro.

I cromati alcalini in istato solido, calcinati con sale ammoniaco, forniscono ossido di cromo insolubile, d'onde la lisciviazione coll'acqua separa gli alcali in istato di cloruri.

I cromati alcalini in soluzione cloridrica, a cui si aggiungono 3 equiv. di solfato di soda per 1 equiv. di cromato, danno immediatamente una magnifica colorazione verde, per la trasformazione immediata dell'acido cromico in sesquiossido, che poi si precipita con lieve eccedenza di ammoniaca (Salter).

Separazione dell'acido cromico dalla calce, stronziana e barita. — Abbiasi il cromato di una delle tre basi; si mescerà in polvere fina ad una soluzione di carbonato di potassa; si farà bollire per pochi minuti, e l'acido cromico sarà passato in soluzione coll'alcali. Pei cromati di calce e di stronziana si feltrerà il liquido, si saturerà con acido nitrico, e si precipiterà l'acido cromico col nitrato di protossido di mercurio.

Qualora si trattasse di cromato di barita, converrà replicare la bollitura del residuo insolubile con una seconda quantità di carbonato alcalino, per essere certi che tutto il cromato insolubile sia decomposto.

Siccome poi il cromato di barita è più resilo alla reazione, così furono escogitate altre maniere di analisi. Si prende il cromato, si riduce in polvere finissima, che si mesce con cinque volte il peso di sale ammoniaco e si calcina in crogiuolo di porcellana fino alla compiuta volatilizzazione del sale ammoniaco eccedente. L'acido cromico è convertito in sesquiossido; la barita in cloruro, che si toglie lisciviando con acqua. Una sola calcinazione basta a decomporre il cromato in modo compiuto, e la determinazione riesce esattissima.

Si può anche mescere in polvere finissima il cromato di barita con acido cloridrico ed alcole; l'acido cromico si riduce in sesquiossido, il quale insieme colla barita si discioglie nell'acido cloridrico. Si precipita la barita coll'acido solforico, e indi l'ossido di cromo coll'ammoniaca.

È un metodo che può applicarsi eziandio pei cromati di calce e di stronziana, purchè si adoperi l'alcole in copia maggiore, affinchè non rimanga sciolto solfato di calce e di stronziana nel liquido; ed è da preferire allorchè i cromati delle terre alcaline si trovino in soluzione acida, o mescolanza con solfati di taluna delle dette basi, perchè l'acido cloridrico unito discioglie i cromati, e l'alcole aggiunto impedisce che i solfati si disciolgano.

Separazione dell'acido cromico dalla magnesia. — Si tratta la soluzione in cui è contenuto l'acido cromico coll'allumina, aggiungendovi del carbonato di ammoniaca. Ne precipita l'allumina, si svolge acido carbonico, e lavando accuratamente il precipitato, si ha disciolto nei liquidi tutto quanto l'acido cromico in istato di cromato di ammoniaca.

Si può anche operare la riduzione dell'acido cromico col mezzo dell'acido cloridrico e dell'alcole, trattare con potassa in eccesso il liquido, finchè l'allumina sia disciolta, e bollire il liquido verde finchè sia scolorito a pieno. Tutto il cromo si raccoglie in istato di sesquiossido, che si lava, si calcina e si pesa. Può valere a tale riduzione eziandio l'idrogeno solforato.

Separazione dell'acido cromico dal ferro e dal manganese. — Si fa fondere il cromato con 4 p. di carbonato di soda e di potassa, impedendo l'accesso dell'aria, quando si tratti di cromato di manganese. In questo caso si opera la fusione entro canna, nella quale si fa scorrere un afflusso continuo di anidride carbonica. L'acido cromico rimane combinato coll'alcali, e l'ossido di manganese, o di ferro, resta indisciolto.

Separazione dell'acido cromico dal niccolo, cobalto e zinco. — Si procede come si è detto in precedenza per la separazione del ferro e del manganese. L'acido cromico si scioglie in istato di cromato alcalino. L'altro metallo rimane indisciolto.

Separazione dell'acido cromico dall'ossido di piombo. — Si tratta il cromato di piombo coll'acido cloridrico e l'alcole concentrati, e si scalda. L'ossido di cromo rimane disciolto nell'acido cloridrico. Coll'idrogeno solforato si precipita tutto il piombo, che si converte in solfuro insolubile. L'ossido di cromo rimasto nell'acido cloridrico è poscia precipitato col mezzo dell'ammoniaca. Il cromato di piombo nativo o *piombo rosso* può essere analizzato nella maniera accennata, purchè ridotto in polvere finissima, e quello di commercio o *giallo di cromo* può essere dosato col mezzo dell'acido ossalico, a caldo, conforme fu detto a pag. 312 pei cromati in generale, deducendo dalla quantità dell'anidride carbonica sviluppatasi la proporzione dell'acido cromico.

Separazione dell'acido cromico dall'argento, mercurio, cadmio, rame, ecc. — Nelle soluzioni acide si fa gorgogliare una corrente d'idrogeno solforato; essi precipitano in solfuri insolubili, e l'acido cromico è ridotto in sesquiossido, precipitabile coll'ammoniaca.

Separazione dell'acido cromico dal tallio. — Si riduce coll'acido cloridrico e l'alcole l'acido cromico in sesquiossido; si tratta il liquido con un carbonato alcalino, che fa precipitare l'ossido di cromo, mentre il tallio (se in istato di protossido) rimane disciolto. Se poi il tallio fosse in maggior grado di ossidazione, si dovrebbe provocarne la riduzione a protossido valendosi dell'acido solforoso, con che anche l'acido cromico è ridotto in sesquiossido, indi agire con un carbonato alcalino.

Dosamento del cromo nei minerali cromiferi. — Si calcina il minerale finissimamente polverizzato, misto con nitro, alcali e calce, aggiungendo la calce per mantenere la materia in istato pastoso ed impedire che non si fonda in liquido, e la parte più pesante, ché è il minerale, non si raccolga al fondo. Si liscivia con acqua la materia calcinata, e l'acido cromico formatosi è determinato con uno dei mezzi indicati in addietro.

Calvert pubblicò due metodi diversi per l'analisi dei minerali cromiferi, e dosamento del cromo in essi contenuto.

Primo metodo. — Si rende in polvere fina il minerale, e si mesce con tre a quattro volte il peso di calce sodata (vedi vol. II, p. 164), ed alla calce sodata è unito un quarto di nitrato di soda. Si calcina la mescolanza a forte calore per due ore, avendo cura di mescolare la materia pastosa, con ispatola di platino, ogni quarto d'ora. La mescolanza non diventa fluida, ed il minerale rimane costantemente in contatto coll'aria, da cui assorbe ossigeno per agevolare la conversione del cromo in acido cromico. Comunemente basta un'operazione sola perchè tutto il minerale rimanga intaccato.

Lisciviando con acqua non si scioglie che la minor parte della massa: la porzione indisciolta si tratta con acido solforico diluito con due volte il peso di acqua. Si toglie la materia dal crogiuolo, e si aggiunge un poco di alcole nel liquido, affine di rendere insolubile il solfato di calce. Si getta indi su feltro. Si lava con acqua alcolizzata, che discioglie tutto il cromato alcalino formatosi, e lascia indisciolto il solfato di calce insieme con quel tanto di minerale che per avventura non fosse stato intaccato. In questo caso si toglie il solfato di calce con replicati lavacri, si riprende il minerale non intaccato, e si ricalcina colla calce sodata e col nitrato di soda.

Si neutralizza il liquido con ammoniaca, e si aggiunge ossalato di ammoniaca, il quale dà un lieve precipitato di sesquiossido di ferro, allumina ed ossalato di calce, insieme con un poco di silice disciolta dall'acido solforico. Si raccoglie su feltro questo precipitato, si lava con diligenza, e si unisce il feltrato coll'acqua di lavacro. Si inacidisce con acido cloridrico (dopo averlo concentrato) e si aggiunge alcole acciò l'acido cromico sia ridotto in sesquiossido. Con ammoniaca si precipita il detto sesquiossido, che si lava, si secca e si pesa.

Ovvero anche si riduce, dopo inacidito il liquido, con protocloruro di stagno, come fu suggerito da Penny, con che l'acido cromico passa a sesquiossido, men-

tre il protocloruro di stagno si converte in percloruro. Tale maniera di determinazione si eseguisce pigliando il protocloruro di stagno in soluzione concentrata, ed aggiungendola a poco a poco nella soluzione di cromato di soda, finchè una gocciola del liquido non precipiti più con una gocciola di acetato di piombo neutro; quando cessa questa reazione, tutto l'acido cromico è convertito in sesquiossido. Occorre poi che si conosca il valore volumetrico della soluzione di protocloruro di stagno, ossia quanto di protocloruro contenga, per un dato volume, perchè dalla proporzione di esso adoperata nella riduzione dell'acido cromico si deduce il quantitativo di questo. Penny con esperienze dirette verificò che 100 p. di stagno in protocloruro corrispondono ad 83,2 di bicromato di potassa, ed a 78,4 di bicromato di soda.

Secondo metodo. — Si calcina il minerale in finissima polvere con nitrato di barita, aggiungendo una tenue quantità di potassa caustica nel fine dell'operazione, affine di rendere più agevole la reazione, e perchè l'acido cromico rimanga in istato di cromato alcalino. La consistenza pastosa della barita calcinata impedisce che il minerale vada cadendo al fondo, e così gli sia tolto di mantenersi in contatto dell'aria. Raffreddato il crogiuolo, se ne tratta la materia con acido nitrico diluito, il quale ne discioglie la massima parte, lasciando indisciolta quella porzione di minerale che non fu intaccato, e poi si ricalcina.

Nel liquido si contengono cromato di potassa, cromato di barita, nitrato della stessa, sesquiossido di ferro, allumina e calce. Si scalda dapprima con solfato di potassa, che precipita la barita; si raccoglie su feltro il precipitato di solfato di barita e si lava. Nel feltrato si aggiunge ammoniaca ed ossalato della stessa, per la separazione della calce, sesquiossido di ferro ed allumina. Si raccoglie su feltro il precipitato, si lava, e nella soluzione si determina l'acido cromico con una delle maniere descritte di sopra.

Determinazione del peso atomico del cromo. — Berzelius determinò nel 1818 il peso atomico del cromo, deducendolo da quello del cromato di piombo. 100 p. di nitrato di piombo, contenente 67,31 di PbO, diedero un precipitato di 98,772 di PbO,CrO^3: stimando il peso atomico del piombo = 103,59, quello del cromo fu dedotto = 56,28 per Cr. Péligot nel 1844 dimostrò come per tale determinazione il peso atomico del cromo fosse stato calcolato troppo alto. Partendo dall'analisi del protocloruro di cromo $CrCl^2$ e da quello dell'acetato di protossido di cromo, ne dedusse il peso 52,28.

Bertin avendo analizzato il cromato di argento, precipitando l'argento coll'acido cloridrico, e il cromo, in sesquiossido, coll'ammoniaca, dedusse da cinque esperienze, calcolate sull'argento trasformato in cloruro (Ag = 108 e Cl = 35,206) il peso atomico Cr=52,72; desumendolo dal sesquiossido di cromo, Cr = 52,54.

Replicando il metodo di Berzelius, riuscì a Cr = 51,98, avendo ottenuto da 100 p. di nitrato di piombo 97,559 e 97,594 di cromato di piombo.

Moberg, nel 1841, dal sesquiossido di cromo estratto dal solfato, calcinato a 300° c., dedusse 53,10, e da quello ritratto dalla calcinazione dell'allume cromo-ammoniacale, 53,56.

Lefort, nel 1851, determinò la quantità della barita nel cromato di essa, e calcolando dalla barita riscontratavi in 100 p., ne desunse pel cromo 53,28.

Wildenstein, nel 1853, determinò quale la quantità di cromato di barita, precipitato col mezzo del cloruro di bario dal cromato neutro di potassa; come media di trentadue esperienze trovò che 100 p. di cromato di barita corrispondono ad 81,70 del cloruro di bario, la differenza tra ciascuna esperienza essendo contenuta tra i limiti di 81,52 e 81,86. Posto il bario = 68,56 e il cloro = 35,46, ne concluse per Cr = 53,52.

Siccome poi nella valutazione del peso del bario s'incorre in qualche errore, perchè nel precipitare la barita coll'acido solforico, il solfato ottenuto trae seco in aderenza tenui porzioni, pertinacemente aderenti, dei composti solubili che sono nell'acqua madre, perciò i chimici si attennero ai risultati di Péligot e di Bertin, e tennero pel numero 52,48 come corrispondente al peso vero atomico del cromo.

CROMO (ANALISI COMMERCIALE DEI MINERALI DI) (*chim. tecn.* ed *anal.*). — Comunemente i minerali di cromo si vendono e si comprano in ragione proporzionale della quantità di ossido di cromo che contengono, onde pel detto caso è necessario conoscere con qual mezzo si possa rapidamente eseguirne un'analisi di sufficiente esattezza. O'Neill propose a tal uopo il processo seguente:

Polverizzazione del minerale. — Si ha il minerale di cromo ora in pezzi di 60 a 100 gr. (minerale in roccia), ora in granelli fini (minerale sabbioso), od anche in polvere finissima, quale si usa per la fabbricazione del bicromato.

Comunque si abbia, si comincia a polverizzarne in mortaio di ferro una quantità cospicua; si rimescola ben bene dopo polverizzato per averlo uniforme, indi se ne piglia un grammo circa e si porfirizza, a renderlo impalpabile, in mortaio d'argento. A questo effetto fa d'uopo che si operi con quantità piccolissime alla volta, cioè un decigrammo all'incirca. Se il minerale è uniforme, si può anche per levigazione separare le particelle più sottili, che si seccano a 100° e si sottopongono all'analisi.

Fusione col bisolfato di potassa. — Si fa mischianza di 25 centigr. di minerale porfirizzato con

3 gr. di bisolfato di potassa puro, già fuso a rovente e polverizzato grossamente, e s'introduce in crogiolino di platino, di tale grandezza che il miscuglio non ne occupi che il quarto della capacità. Si scalda al calore rosso per 20 minuti. Nel principio fa d'uopo che si osservino delle precauzioni acciò la materia che rigonfia non trabocchi, ed occorre che rimanga poi in fusione tranquilla per dieci minuti. Dopo ciò si toglie il crogiuolo dal fuoco, e si piega da un lato e dall'altro, affine di spargere talmente la materia fusa, che rimanga solidificata sulle pareti in istrato sottile, onde si possa staccare con facilità premendo semplicemente dal di fuori il crogiuolo stesso. Dopo staccata, si fa cadere in cassula di porcellana, ove si fa digerire con acqua finchè sia disciolta o disgregata.

Se una certa parte del minerale di cromo non fosse stata intaccata dal bisolfato di potassa, si riconoscerebbe da ciò, che si vedrebbe sul fondo della cassula una polvere nera, sabbiosa, pesante; cosa che non succede quando la reazione fu compiuta.

Precipitazione degli ossidi metallici. — Si aggiunge alla soluzione acida tanto carbonato di soda da neutralizzare non solo l'acido, ma da rendere manifesta una forte reazione alcalina; si feltra; si lava alquanto; si lascia sgocciolare e si secca al più presto possibile il precipitato insolubile.

Fusione col clorato di potassa e col carbonato di soda. — Si deve avere in pronto una mescolanza polverosa di 2 p. di clorato di potassa fuso e di 3 p. di carbonato di soda puro e anidro. Se ne pesano 3 gr. $^1/_2$ all'incirca, e se ne fa cadere una metà circa in mortaio di vetro o di porcellana. Il precipitato degli ossidi, già seccato e staccato dal feltro, dev'essere fatto cadere sulla polvere salina nel mortaio; a cui si uniranno anche le ceneri del feltro, che si farà abbruciare fino ad incenerimento. Si mesce con specillo di vetro e si versa nel crogiolino di platino; si lava col residuo del misto di clorato e carbonato alcalini tanto il mortaio quanto lo specillo, e si aggiunge al contenuto nel mortaio. Con filo di platino si mescono insieme le due porzioni della materia versata nel crogiuolo, e si scalda questa, procedendo gradatamente, fino a calore intenso di un rosso vivissimo, che devesi mantenere solo per dieci minuti o poco più. La calcinazione intera dura mezz'ora all'incirca.

Qualora il minerale di cromo racchiudesse magnesia in copia e silice, il calore di una lampada di Bunsen non basterebbe per condurre la mescolanza in istato di fusione perfetta, e farebbe d'uopo adoperare un grado di temperatura più gagliardo. Si scioglie nell'acqua bollente la massa fusa e si feltra per separarne gli ossidi di ferro, di magnesia, ecc.; si lava con acqua bollente il residuo sul feltro, fino ad esaurimento perfetto. La sostituzione del clorato di potassa al nitro è indispensabile, qualora si voglia dosare il cromo col metodo volumetrico, poichè col nitro s'ingenera dell'acido nitroso, il quale è capace di provocare riduzione sull'acido cromico formatosi.

Dosamento dell'acido cromico. — Si può riuscire alla riduzione dell'acido cromico col valersi dell'acido solforoso. A tale effetto si prepara una soluzione concentrata di bisolfito di soda, si neutralizza colla soda caustica affine di convertirlo in solfito neutro, dacchè si conserva inalterato più lungamente che non faccia il bisolfito. Se ne diluisce la soluzione, e molto, con acqua tanto che ne occorrano 200 c. c. per ridurre 1 gr. di bicromato di potassa secco e puro. È necessario che per ogni volta si determini il titolo della soluzione di solfito, ed a quest'effetto si sciolgono 1 o 2 decigr. di bicromato di potassa in 300 c. c. di acqua, e si inacidisce fortemente con acido solforico; ciò eseguito, si fa l'assaggio del solfito, versandovelo a poco a poco, ed agitando di continuo e vivamente, finchè tutto l'acido cromico appaia ridotto. Quando si ha acquistato l'occhio pratico a ciò, si coglie il punto nel quale la riduzione è a termine, osservando il cambiamento di colore, che dal giallo aranciato passa al viola schietto. Inoltre giova di controllare il punto della riduzione, giovandosi di un poco di colla di amido cui fu misto dell'ioduro di potassio lievissimamente acidulato, con che la colla acquista un debolissimo inazzurrimento. Sperimentando con una gocciola della soluzione di bicromato, verso il fine dell'operazione, se sussiste bicromato intatto, apparisce immediatamente una forte macchia azzurra, mentre basta una lievissima eccedenza di solfito per imbiancarla. La reazione è sensibile fino ad 1 milligr. di bicromato e ad $^1/_{10}$ di cent. c. della soluzione titolata di solfito.

Procedendo nel modo descritto per la soluzione del bicromato di potassa, sul prodotto della soluzione della calcinazione ossidante del minerale di cromo, vi si determina il cromo convertito in acido cromico, che si calcola proporzionatamente alla forza riducente del solfito di soda sulla soluzione di bicromato di potassa, tenendo conto che 151 del bicromato corrispondono a 104 di acido cromico, ovvero ad 80 di ossido di cromo.

Alcuni chimici americani usano di trasformare il cromo del minerale in acido cromico, indi ridurre questo in ossido, e precipitarlo con ammoniaca; ma non vi può essere troppa esattezza, perchè difficilmente si ottiene l'ossido di cromo scevro di silice o di magnesia, e perfino di allumina, in ispecie quando il minerale fosse argilloso.

I minerali americani contengono da 30 a 35 per 100 di ossido di cromo; ma talvolta la proporzione sale fino a 58 per 100, specialmente nel minerale in pezzi; mentre in altri casi fu venduto e si operò su certa sabbia titanifera che ne conteneva 1 per 100;

Google

come pure ne fu venduto di quello che si diceva ne contenesse il 30 per 100, mentre non ne diede realmente che il 7; da ciò l'importanza dei saggi analitici.

Genth in un lavoro posteriore mosse alcune obbiezioni sul metodo proposto da O'Neill per la determinazione del cromo, principalmente osservando che ossidando il minerale col bisolfato di potassa e il clorato, rimane costantemente una piccola quantità di cromo, la quale non si converte in ossido di cromo, e che poi si discioglie nel liquido in istato di sesquicloruro. Per evitare un tale inconveniente, propose un altro metodo, che qui riferiamo, non senza avvertire frattanto che, sebbene riesca ad esattezza maggiore, nondimeno è troppo meno semplice del precedente, di guisa che, per assaggi commerciali, vale meglio l'altro, assai più spedito, non essendo facile che ne' laboratorii annessi alle fabbriche o ad istituti industriali si voglia procedere per le vie lunghe e difficili. Inoltre, qualora col mezzo di più esperimenti si fosse riconosciuto in media a che salga il quantitativo di ossido di cromo che rimane perduto seguendo il metodo di O'Neill, si potrebbe stabilire una cifra di correzione, la quale, applicata con discretezza, condurrebbe ad avvicinare prossimamente i risultati della prova con quelli del contenuto reale nel minerale.

Stando al Genth, si comincia dal ridurre in polvere impalpabile il minerale, e se ne pongono 5 decigr. sul fondo di un crogiuolo di platino, della capacità di 52 gr. di acqua. Si aggiungono 6 gr. di bisolfato di potassa puro e fuso, e si scalda con precauzione per 15 minuti a temperatura alquanto maggiore di quella occorrente per la fusione del bisolfato. Ciò eseguito, s'inalza la temperatura per 20 minuti, in maniera che il fondo del crogiuolo sia rovente, evitando che la materia inturgidisca, o non si gonfii oltre la metà dell'altezza del crogiuolo. Qualora si spingesse il calore con troppa fretta, o troppo forte, si correrebbe rischio di avere uno sprigionamento tumultuoso di gas acido solforoso, derivante dalla reazione tra l'acido solforico e l'ossido ferroso del minerale, che si trasforma in ossido ferrico.

Quando la massa è in fusione tranquilla, e si svolgono copiosamente vapori di acido solforico, si mantiene il calore al rovente per altri 20 minuti, ed in ultimo si cresce la temperatura fino al punto che il bisolfato sia ridotto a solfato neutro, ed anche per decomporre i solfati di sesquiossido di ferro e di sesquiossido di cromo ingeneratisi dalla reazione.

Si lascia a raffreddare, si aggiungono 3 gr. di carbonato di soda secco e puro, si fonde di nuovo la materia al rosso scuro per un'ora, durante il qual tempo si gettano a poco a poco nel crogiuolo 3 gr. di nitro polverizzato. Si scalda in ultimo, per altri 15 minuti, al rosso intenso. Raffreddato il crogiuolo, si fa sciogliere la materia fusa nell'acqua bollente, si feltra a caldo, si lava il residuo che è sul feltro, adoperandovi acqua bollente. Il residuo insolubile contiene tutta la silice, l'acido titanico, l'allumina, l'ossido di ferro, la zirconia ed anche tutta la magnesia, qualora la calcinazione sia stata portata a tal grado da decomporre il nitro e ridurlo in potassa caustica: esso è solubile nell'acido cloridrico diluito e caldo, che nulla deve lasciare d'indisciolto. Se rimanesse qualche cosa d'indisciolto, si dovrebbe trattare di nuovo come si fece in precedenza, ed unire la tenue quantità di cromato così ottenuto a quella che si ebbe dal primo trattamento. Il liquido della feltrazione contiene il cromo tutto in istato di acido cromico, traccie di acido manganico e tenui quantità di silice, di allumina, e qualche volta, ma di raro, di acido titanico.

Per separarli dal cromo, si aggiunge del nitrato di ammoniaca, e si svapora quasi a secco nel bagno maria, cioè fino a tanto che tutta l'ammoniaca sia stata dissipata.

Si ridiscioglie nell'acqua e si feltra; rimangono sul feltro la silice, l'allumina, l'ossido di manganese e l'acido titanico, mentre l'acido cromico passa disciolto nel liquido. Questo va inacidito fortemente con acido solforoso, e poi si scalda avvedutamente fino all'ebollizione; si satura con lieve eccedenza di ammoniaca per precipitare l'ossido di cromo, si fa ribollire qualche minuto e si feltra. Genth consiglia di non inacidire il liquido con acido cloridrico prima di avere adoperato l'acido solforoso, poichè ebbe a notare che senza tale precauzione una minima quantità di acido cromico rimaneva non ridotta. Non potè tuttavolta spiegare questo fatto curioso, in cui non si abbattè giammai valendosi dell'acido solforoso in precedenza.

È sommamente malagevole che l'ossido di cromo sia lavato perfettamente. Dapprima si deve lavare per decantazione due o tre volte con acqua bollente, indi raccoglierlo sul feltro dopo che fu deposto; poi si rilava più volte; si stacca e si fa cadere dal feltro col mezzo di acqua bollente, con cui dev'essere bollito finchè i grumi siano disgregati; si rifeltra, e si replicano tali operazioni ad avere il lavacro che più non precipiti col cloruro di bario. Raccolto sul feltro l'ossido di cromo per l'ultima volta, si pone a seccare e si calcina.

Per quante avvertenze siano state usate nei lavacri, nondimeno il precipitato contiene traccie di alcali, le quali non sono possibili da togliere, e che contribuiscono nella calcinazione a formare un poco di acido cromico. Per conseguenza è necessario che si ripigli con acqua bollente il prodotto calcinato, si aggiunga qualche goccia di acido solforoso, si riprecipiti coll'ammoniaca, si feltri, si lavi, si secchi, si

Digitized by Google

calcini di nuovo e finalmente si pesi, dacchè in allora è quasi chimicamente puro. Due analisi fatte dello stesso minerale non diedero mai che una differenza superiore ad $^1/_4$ per 100. Ma, comunque sia, per quanto il processo sia squisito, pel bisogno industriale lo è quasi troppo, e difficilmente sarà accolto nella pratica. Può invece essere seguito nei laboratorii di chimica, e pel caso di perizie legali in una causa di frode supposta.

CROMOGENO (*chim. tecn.*). — È un cloruro di calcio, che si prepara saturando 3 p. in peso di acido cloridrico, di 22° B., con una parte di calce viva, svaporando fino a densità di 45° Cartier, e lasciando cristallizzare. Vuolsi che possa adoperarsi in cambio dei tartarati per fissare i mordenti nella tintura delle fibre vegetali ed animali.

CROMOSACETILE (*chim. gen.*). — Berthelot avendo preparata una soluzione di solfato di protossido di cromo, con aggiungervi ammoniaca e sale ammoniaco, e sperimentatala coll'acetilene, trovò che ne operava l'assorbimento in proporzione notevole, con quella avidità onde il detto solfato assorbe l'ossigeno e il biossido di azoto. Il liquido si scolora quasi compiutamente, conservando semplicemente un colore giallo rossigno; quando è concentrato depone subito un precipitato di un roseo violaceo; quando è diluito rimane trasparente.

In qualsivoglia caso non tarda a mutare nuovamente di colore, ed a passare ad una tinta rosea, il che significa la sopraossidazione del cromo, mentre si svolge un gas, il quale non è altro che etilene. Tale ossidazione è determinata dall'acetilene, perchè il liquido azzurro si conserva assai più a lungo inalterato. Insomma, a detta di Berthelot, s'ingenera un *ossido di cromosoacetilene*, che decompone quasi subito l'acqua, in guisa che l'ossigeno si fissa sul cromo e l'idrogeno sull'acetilene, come dall'equazione

$$2CrO + C^2H^2 + H^2O = Cr^2O^3 + C^2H^4.$$

Il solfato amorfo non assorbe l'acetilene che in soluzione alcalina, ma non agisce sull'ossido di carbonio nè sull'etilene. I solfati dei protossidi di ferro, di manganese, di cobalto, di niccolo, il protocloruro di stagno ed altri sali analoghi non sono capaci di assorbire l'acetilene.

CROMOTARTRICO ACIDO (*chim. gen.*). — È l'emetico del sesquiossido di cromo, corrispondente a quello dell'ossido di antimonio, dell'anidride arseniosa, ecc., e si prepara aggiungendo dell'acido tartarico in polvere, a poco a poco, ad una soluzione calda di bicromato di potassa, finchè si svolga acido carbonico. Formasi una soluzione verde, la quale fornisce per evaporazione una massa di aspetto vitreo, molto solubile nell'acqua, precipitabile dall'alcole, la quale per composizione corrisponde alla formola $C^4H^4K(CrO)'O^6+7H^2O$, secondo le analisi di Malaguti.

Quando se ne tratta la soluzione coll'acetato di piombo, se ne ha un precipitato di un verde azzurrognolo, la cui composizione è rappresentata probabilmente da $[C^4H^4(CrO)'O^6]^2Pb''$, poichè trattandola coll'idrogeno solforato fornisce del solfuro di piombo ed un cromotartrato d'idrogeno, o acido cromotartrico, della formola $C^4H^5(CrO)'O^6$.

CROSTACEI (GUANO DI) (*chim. tecn.*). — Quel crostaceo che popola a miriadi le costiere del mare del Nord, nella parte nord-ovest della Germania, ove serve di cibo col nome di *granata* o *granccle*, si usa anche da lungo tempo per farne ingrassi, avendosi verificato che, dato nei campi, produce raccolte ubertosissime nei terreni e nelle sabbie più leggiere. Muovendo da queste cognizioni sperimentali, fu eretta a Varel-sur-Jahde una grande officina, ove quel crostaceo è convertito in guano, e ciò con processo semplicissimo. Si fa seccare su piastre di ferro scaldate finchè possa ridursi in polvere finissima, indi si macina con mola verticale; la polvere ottenuta è omogenea, e può essere sparsa come piace, secondo i bisogni dell'agricoltura.

Dall'analisi fatta da Meyer risultò che contiene di

Sostanze organiche	71,8
Ceneri	28,2
	100,0

La parte organica, dopo essere seccata a 100°, fornì per 100 parti:

Azoto	11,80
Carbonio	50,49
Idrogeno	7,17
Ossigeno	30,54
	100,00

Le materie inorganiche constavano poi, per 100 parti, di:

Fosfato di soda	0,030
Carbonato di soda	0,250
Silicato di soda	0,180
Cloruro di sodio	8,590
» di calcio	0,340
Silicato di potassa	4,470
Iodio in istato d'ioduro	0,006

13 per 100 di sostanze solubili nell'acqua.

Digitized by Google

68,25 per 100 di sostanze solubili negli acidi	Sesquifosfato di calce	13,930
	Carbonato di calce	40,330
	Silicato di calce	6,030
	Carbonato di magnesia	2,280
	Allumina	2,850
	Ossido di ferro	1,100
Acqua igroscopica		1,940
Residuo insolubile negli acidi		17,440

Il guano dei crostacei è più ricco di sostanze organiche che non i guani naturali; per l'azoto sta al pari coi guani pur naturali di qualità media, ma vi sta al di sotto pei fosfati, per cui a correggerlo gioverebbe la mischianza degli ossi polverizzati.

CROSTACEI (MATERIA COLORANTE DEI GUSCI, CONCHIGLIE ED ALTRI TEGUMENTI SOLIDI DEI) (*chim. gen.*). — Le parti solide tegumentari dei crostacei contengono una materia colorante, alterabilissima, e che si riuscì pure ad ottenere libera da non molto tempo. Si riscontra pure negli ovi di gambero marino, ai quali trasfonde una tinta verde.

È una sostanza verde, di natura resinosa, non cristallizzabile; basta la disseccazione ad un calore moderato per farla volgere al rosso. I sali che hanno affinità per l'acqua possono eziandio indurvi lo stesso mutamento di colore, mentre i sali disaffini per l'acqua non si mostrano capaci di modificarla.

Per ottenerla dai tegumenti solidi si cercò di trattarla coi soliti mezzi, i dissolventi neutri, il calore, la disseccazione, ma sempre si finì per averla trasformata dal verde al rosso. Ma dopo che fu riconosciuto che è identica con quella degli ovi del gambero marino, si riuscì a conseguirla nello stato suo primitivo e naturale schiacciando quegli ovi, feltrandone la materia albuminosa che si è schizzata fuori, e poi diluendola con acqua: la sostanza verde precipita in allora intatta ed immutata, per cui si potè studiarne le diverse proprietà.

Posta nel vuoto passa rapidamente al rosso; la confricazione, l'alcole, l'etere, gli acidi la fanno arrossare in modo somigliante. Se la confricazione è bastevole a modificarla, ciò spiega come gli anatomici, cercando collo scalpello sotto la crosta sottile del tegumento dei gamberi quale fosse la cagione del tingersi in rosso per la cottura, non riscontrassero che materia rossa. L'azione dello scalpello sugli otricoli bastava per eccitarne la mutazione dal verde.

Non si conosce fra tutte le materie coloranti vegetali ed animali una sola che somigli per la facile mutabilità a quella dei crostacei; è unica nel suo genere; l'acqua sola è incapace, tra i solventi, di non operarne l'alterazione.

CROTARINA (*chim. gen.*). — Materia grassa fusibile a 65°, che Vautherin separò dall'olio di crotontiglio, dal quale si era deposta, tenendolo al freddo.

CROTONICA ALDEIDE, C^4H^6O (*chim. gen.*). — Quest'aldeide si produce sempre per condensazione di due molecole di aldeide acetica sotto eliminazione di una molecola di acqua:

$$2C^2H^4O - H^2O = C^4H^6O.$$

Per le considerazioni che saranno esposte nell'articolo CROTONICO ACIDO, la costituzione che bisogna attribuire a quest'aldeide è la seguente:

$$CH^3 < CH_2 - CH^2 - CHO.$$

Se si scalda a bagno maria in tubi chiusi, e per circa due giorni, aldeide acetica in presenza di piccole quantità di acido cloridrico (Kekulé, Amato e Paternò, 1869), e di cloruro di zinco (Kekulé), od in presenza di soluzioni sature di formiato di potassa, di acetato di soda o di sale di Seignette (Lieben, *Aldeid-etere*, 1860), si separa uno strato di acqua, al di sopra del quale galleggia l'aldeide condensata.

Kraemer e Pinner (1870) hanno trovato in piccolissima quantità quest'aldeide nei prodotti più volatili dell'alcole grezzo. Siccome in questi prodotti si trova una grande quantità di aldeide acetica, così, secondo Kekulé (1871), la condensazione di quest'ultima ha luogo in virtù di una specie di fermento, il quale agisce sull'aldeide allo stesso modo come agiscono le piccole quantità di acido cloridrico e di cloruro di zinco.

Lo strato che si separa nello scaldamento dell'aldeide acetica con piccole quantità di acido cloridrico si distilla per eliminare l'aldeide non condensata, e si raccoglie separatamente tutto ciò che passa al di sopra di 90°. Questo prodotto si purifica per distillazioni, ritenendo come aldeide crotonica la parte che passa tra 103 e 105°.

Proprietà. — Liquido incoloro, neutro, più leggiero dell'acqua, di odore molto penetrante, volatile a 103 e 105°, con iscomposizione parziale. Colla potassa si resinifica; coll'acido solforico annerisce; l'acido nitrico l'attacca energicamente, formando una materia resinosa e svolgendo un gas; scaldata in tubi chiusi al di sopra di 200° si condensa maggiormente, trasformandosi in una massa nera cui sovrasta un piccolo strato di acqua; riduce l'ossido di argento, trasformandosi in acido crotonico solido; nell'aria si ossida egualmente. Per l'azione del percloruro di fosforo si trasforma in bicloruro di cro-

Digitized by Google

tonilene $C^4H^6Cl^2$; saturata con acido cloridrico lascia separare aghi bianchi di aldeide clorobutirrica C^4H^7ClO, spesso insieme ad una sostanza cristallizzabile della composizione

$$C^{10}H^{18}O^3Cl^2.$$

CROTONICO ACIDO, $C^4H^6O^2$ (*chim. gen.*). — L'acido crotonico rappresenta il secondo termine degli acidi della serie acrilica, cioè della serie $C^nH^{2n-2}O^2$, come Frankland ha fatto conoscere; acidi non saturi che possono combinarsi con 2 atomi di idrogeno, di cloro, di bromo, ecc.

Quest'acido si trova naturalmente nell'olio di *croton-tillium*, dal quale si estrae, secondo il metodo di Pelletier e Caventou, saponificando l'olio con soluzione bollente di potassa, scomponendo il sapone con acido tartrico e filtrando. Il liquido filtrato, che contiene l'acido crotonico, è poi distillato, e per per mezzo di idrato baritico è convertito in crotonato, il quale, dopo svaporamento a bagno maria, viene distillato una seconda volta con acido tartrico. Si replica il trattamento coll'idrato baritico e la distillazione coll'acido tartrico due o tre volte; infine si scompone il crotonato con acido fosforico sciroppo in un apparecchio a distillazione, il cui recipiente è raffreddato al di sotto dello zero.

Proprietà. — L'acido crotonico estratto dall'olio è un liquido oleoso, che si congela a — 5° e si volatilizza sensibilmente a 2 o 3° al di sopra dello zero; spande odore penetrante che irrita il naso e gli occhi.

Ha un sapore acre, ed agisce come veleno; assorbe 2 atomi di bromo, formando $C^4H^6Br^2O^2$, il quale colla potassa, prima perde HBr per trasformarsi in acido mono-bromo-crotonico, e poi, per una reazione più profonda, perde altro HBr e CO^2 per trasformarsi in un olio bromato della composizione C^3H^5Br (1).

Artificialmente l'acido crotonico si forma in un grande numero di reazioni; in alcune delle quali si ha un acido solido, e in altre un acido liquido. Questi sono evidentemente casi d'isomeria, e sin d'ora possiamo dire che esistono tre acidi crotonici isomeri.

1° Will e Koerner (1863), per l'azione della potassa sul cianuro di allile proveniente dal mironato potassico, e Claus (1865), per l'azione della potassa sul cianuro di allile artificiale; Wislicenus (1869), per distillazione secca dell'acido β-ossibutirrico; Kekulé, Amato e Paternò (1869), per ossidazione, sia con ossido di argento, sia con aria, dell'aldeide crotonica proveniente dalla condensazione dell'aldeide acetica; Kraemer (1870), per riduzione dell'acido monocloracetico proveniente dall'acido *triclorocrotonico* (vedi in seguito); Geuther (1871), per riduzione con amalgama di sodio, come sopra, dello stesso acido monocloracetico fusibile a 94°, ma proveniente dall'azione del percloruro di fosforo e dell'acqua sull'acido etildiacetico, ottengono tutti il medesimo acido crotonico solido, le cui proprietà possono riassumersi nel modo seguente:

Prismi non simmetrici, appartenenti al sistema monoclino (Knop e Rath), fusibili a 72°, bollenti a 183°,8 (corretto 187°), solubili in 12,47 parti di H^2O a 19°, i quali se vengono esposti in vasi chiusi al sole, si sublimano in grandi tavole romboidali, e se vengono fusi colla potassa danno acido acetico solamente.

Ora, siccome pel cianuro di allile è stata confermata da Tollens (1871) la formola

$$CH^2 < CH - CH^2 - CAz$$

datagli da Frankland, così all'acido crotonico in parola (*acido tetracrilico*) bisogna attribuire la costituzione $CH^2 < CH - CH^2 - COOH$.

2° Frankland e Duppa (1865), per l'azione dell'ossicloruro di fosforo sull'etere dimetossalico, pervennero ad un acido crotonico liquido (*acido metacrilico*) a cui, dietro le esperienze di Markowniko ff (1868), si può dare la formola:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C{=}CH^2 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

3° Froelich (1869), per l'azione dell'idrogeno nascente sviluppato coll'amalgama di sodio sull'acido monoclorocrotonico fusibile a 59°,5, ebbe un acido liquido (*acido quertenilico*), che, secondo l'autore, è identico coll'acido crotonico estratto dall'olio di *croton-tillium*, ed a cui bisogna dare la formola $CH^3 - CH < CH - COOH$.

Quest'acido, secondo le ultime ricerche di Geuther (1871), è un liquido oleoso che bolle a 171°,9, non si solidifica a — 15°, ed a 25° ha il peso spe-

(1) È qui da rammentare che Schlippe, a cui si devono importanti studii sull'acido crotonico, del quale ha determinato la formola, ha estratto dall'olio di *croton-tillium*, oltre all'acido crotonico, l'acido angelico, omologo immediatamente superiore dell'acido crotonico; e che nel 1870 Geuther e Froelich, avendo ripreso lo studio degli acidi volatili che possono estrarsi dall'olio di *croton-tillium*, dicono di non esistervi nè l'acido crotonico, nè l'acido angelico, bensì gli acidi *acetico*, *butirrico*, *valerico*, probabilmente l'*enantilico*, ed alcuni della serie $C^nH^{2n-2}O^2$, a partire dall'acido *piroterebbico*; e che infine l'acido che Schlippe ha preso per acido angelico è un isomero a questo, e probabilmente è identico all'acido *metilcrotonico* di Frankland e Duppa (Amato).

10 AGO 1872

Digitized by Google

cifico uguale a 1,018; il suo etere etilico è un liquido della densità a 19° =0,927, che bolle a 136°; fuso colla potassa dà solamente acetato.

Crotonati.

Sale potassico. — Prismi romboidali, inalterabili all'aria e difficilmente solubili nell'alcole a 85°.

Sale ammonico. — Questo sale precipita il solfato ferroso in giallo isabella, precipita i sali di piombo e di argento in bianco, ed i sali di rame in bianco azzurrognolo.

Sale argentico, $C^4H^5O^2Ag$. — Per l'azione dell'ossido di argento sull'acido crotonico acquoso si ottengono cristalli prismatici.

Sale baritico. — Cristalli untuosi al tatto, molto solubili nell'acqua e nell'alcole.

Sale magnesico. — Sale granoso, pochissimo solubile nell'acqua.

Acidi crotonici clorati.

Trattando con acqua il prodotto della reazione di due molecole di percloruro di fosforo con una molecola di acido etildiacetico, si ottengono due acidi clorati isomeri, che noi descriveremo l'uno sotto il nome di *acido monoclorocrotonico* di Geuther, e l'altro sotto il nome di *acido monoclorocrotonico* di Froelich.

Il prodotto grezzo proveniente dall'azione del percloruro di fosforo sull'acido etildiacetico è distillato con una corrente di vapore di acqua. Colle prime porzioni passeranno gli eteri dei due acidi clorocrotonici isomeri; ma colle seconde passerà una sostanza cristallizzabile, che è l'acido di Froelich, mentre rimarrà nella storta l'acido di Geuther, siccome è difficilmente trasportato dal vapore di acqua.

Acido monoclorocrotonico di Geuther,

$$CH^3 < CCl - CH^2 - COOH$$

(sin. *acido monoclorotetracrilico*). — Quest'acido, che si può purificare per cristallizzazioni frazionate, cristallizza in aghi monoclini fusibili a 94°, e distilla scomponendosi parzialmente tra 206 e 211°; trattato con idrogeno nascente, sviluppato mercè l'amalgama di sodio, dà un acido identico all'acido crotonico solido, che però fonde a 79°.

Sali.

Monoclorocrotonato di etile, $C^4H^4ClO^2,C^2H^5$. — Quest'etere si prepara secondo i processi ordinarii. Esso bolle a 184°, ed ha la densità = 1,111 alla temperatura di 16°,5; trattato colla potassa si scompone in *acido tetrolico* $C^4H^4O^2$, che cristallizza in tavole romboidali; fonde a 76°,5 e bolle a 203°.

Sale sodico, $C^4H^4ClO^2Na + {}^1/_2H^2O$. — Foglie sottili e brillanti, inalterabili all'aria, e facilmente solubili nell'acqua e nell'alcole.

Sale argentico. — Mescolando una soluzione di nitrato argentico con una soluzione di monoclorotetracrilato baritico si precipitano dei finissimi cristalli.

Sale baritico, $(C^4H^4ClO^2)^2Ba$. — Ottaedri romboidali, solubili nell'acqua 1 p. in 2,2 p. di H^2O a 18°. La soluzione acquosa precipita col nitrato argentico, e non precipita cogli acetati piombico e ramico.

Sale ramico, $(C^4H^4ClO^2)^2Cu + H^2O$. — Se l'acido in soluzione acquosa è trattato con carbonato ramico, e la soluzione turchina che si ottiene è svaporata sull'acido solforico, si separano cristalli di un bel colore azzurro.

Cloruro di monoclorocrotonile, $C^4H^4ClO.Cl$. — Sarnow (1871) l'ottenne per l'azione del percloruro di fosforo sull'acido monoclorocrotonico, ed il prodotto grezzo lo purificò per distillazioni frazionate. Esso è un liquido chiaro che bolle a 142°.

Monoclorocrotonammide, $C^4H^4ClOAzH^2$. — Se si fa gocciolare dèl cloruro di monoclorocrotonile nell'ammoniaca acquosa, si avverte un inalzamento di temperatura, nel mentre che si separano delle lamine sottili di colore perlaceo. Queste lamine sono poco solubili nell'acqua fredda e facilmente solubili nella calda, dalla cui soluzione calda si volatilizzano facilmente; si sciolgono nell'alcole e nell'etere alcolico, e da questa soluzione si separano in masse radiate. La monoclorocrotonammide fonde a 107° e bolle tra 230 e 240°, ma già a 100°, come pure nel vuoto, si volatilizza assai sensibilmente.

Acido monoclorocrotonico di Froelich,

$$CH^3 - CH < CCl - COOH$$

(sin. *acido monocloroquartenilico*). — Abbiamo dato il metodo di preparazione di questo acido nell'ora descritto acido monoclorocrotonico di Geuther. Esso si può medesimamente depurare mediante cristallizzazioni frazionate. Fonde a 59°,5, è poco solubile nell'acqua e distilla facilmente col vapore di questo liquido; trattato coll'amalgama di sodio dà un acido liquido identico all'acido di Schlippe; cristallizza in prismi obliqui, distilla senza scomporsi a 194°,8 (corretto), sublima ad una temperatura inferiore, non che alla temperatura ordinaria nei vasi in cui si conserva; si scioglie in 79 parti di H^2O a 7°; è molto solubile nell'alcole e nell'etere.

Sali.

Monoclorocrotonato di etile, $C^4H^4ClO^2,C^2H^5$. — Liquido incoloro, di odore aromatico, di sapore fresco, che bolle a 171°,4 (corretto), densità a 15° = 1,113, pochissimo solubile nell'acqua, più nell'alcole e nell'etere.

Monoclorocrotonato di metile, $C^4H^4ClO^2,CH^3$. — Liquido oleoso, che bolle a 142°,4 (corretto), densità a 15° = 1,143.

Sale potassico, $C^4H^4ClO^2,K + H^2O$. — Aghi inco-

Digitized by Google

lori, solubili nell'acqua, efflorescenti nell'aria secca, ma che divengono umidi nell'aria libera.

Sale sodico, $2(C^4H^4ClO^2Na)+H^2O$. — Cristalli di un bianco madreperlaceo, in aggregazione penniforme, solubili nell'acqua, e nell'alcole meno facilmente che il corrispondente sale sodico dell'acido monoclorocrotonico di Geuther.

Sale ammonico, $C^4H^4ClO^2AzH^4 + C^4H^4ClO^2H + H^2O$. — Saturando l'acido con eccesso di ammoniaca, e abbandonando il tutto sotto una campana, al di sopra dell'acido solforico, si ottengono cristalli bianchi costituenti un sale acido.

Sale argentico, $C^4H^4ClO^2Ag$. — Precipitato cristallino solubile nell'acqua bollente, dalla cui soluzione cristallizza in lamine perlacee, alterabilissime alla luce.

Sale baritico, $(C^4H^4ClO^2)^2Ba + 2H^2O$. — Prismi quadrangolari a faccie terminali oblique, solubili nell'acqua.

Sale calcico, $(C^4H^4ClO^2)^2Ca+3H^2O$. — Prismi a quattro faccie generalmente concave, efflorescenti, molto solubili nell'acqua.

Sale magnesico, $2(C^4H^4ClO^2)^2Mg + 5H^2O$. — Tavole incolore e trasparenti, del sistema monoclino, solubilissime ed efflorescenti.

Sale ramico, $2[(C^4H^4ClO^2)^2Cu] + 3H^2O$. — Per l'azione del carbonato di rame sull'acido clorocrotonico acquoso, scaldato all'ebollizione, si formano prismi romboidali azzurri e cristalli di un verde carico, combinazione di un prisma tetragonale e di una piramide; differenza che consiste nell'acqua di cristallizzazione: pochissimo solubili nell'acqua.

Sale mercurico. — Precipitato cristallino bianco, pochissimo solubile nell'acqua bollente.

Sale piombico, $(C^4H^4ClO^2)^2Pb + 4H^2O$. — Aghi setacei concentrici, poco solubili nell'acqua.

Sale zincico, $(C^4H^4ClO^2)^2Zn + 5H^2O$. — Cristalli romboidali brillanti assai solubili, non efflorescenti.

Sale manganoso, $(C^4H^4ClO^2)^2Mn + 2H^2O$. — Tavole romboidali incolore e brillanti, solubilissime nell'acqua.

Sale niccoloso, $(C^4H^4ClO^2)^2Ni+6H^2O$. — Tavole romboidali verdi, solubili ed efflorescenti.

Sale cobaltoso, $(C^4H^4ClO^2)^2Co + 6H^2O$. — Tavole color rosa brillanti, solubilissime nell'acqua, efflorescenti sull'acido solforico, colorandosi in violetto o azzurro.

Sale talliosо, $(C^4H^4ClO^2)^2Tl + H^2O$. — Polvere cristallina bianca, o tavole romboidali allungate.

Acido triclorocrotonico. — Si ossida il clorale crotonico con acido nitrico raffreddando la massa con acqua. Bisogna che il clorale sia puro, altrimenti l'acido che ne risulta cristallizza difficilmente (Judson, 1871).

Cristallizza in aghi radiati incolori, fusibili a 44°, e bolle a 236-238°; si scioglie in 25 p. di acqua. Trattato con zinco ed acido cloridrico perde a poco a poco del cloro, e finisce per trasformarsi in acido monoclorocrotonico, che cristallizza molto bene, e fonde a 95°.

Il percloruro di fosforo trasforma quest'ultimo in *cloruro di triclorocrotonile* $C^4H^2Cl^3O.Cl$; l'alcole lo trasforma in *etere triclorocrotonico*; l'ammoniaca in *triclorocrotonammide*, $C^4H^2Cl^3O,AzH^2$, che fonde a 96°, e si scioglie nell'acqua bollente e nell'alcole; l'anilina e la toluidina danno assai facilmente l'*anilide* e *toluidide* corrispondente.

Facendo bollire con acqua il triclorocrotonato di argento, esso si scompone in cloruro di argento, acido carbonico ed in *allilene bicloruro*.

Sali.

Triclorocrotonato di etile, $C^4H^2Cl^3O^2.C^2H^5$. — Lorchè si scalda a 100° l'acido libero con alcole, si separa uno strato inferiore liquido, di odore aromatico, insolubile e che va al fondo dell'acqua; esso bolle a 212°.

Sale potassico, $C^4H^2Cl^3O^2K$. — Per l'azione a freddo dell'acido libero sul carbonato potassico si formano cristalli prismatici igroscopici, poco solubili nell'alcole e nell'etere.

Sale ammonico, $C^4H^2Cl^3O^2AzH^4$. — Lamine incolori solubili nell'acqua e nell'alcole, poco solubili nell'etere.

Sale argentico. — Operando sempre a freddo, si tratta la soluzione dell'acido con nitrato di argento ed ammoniaca; prima però bisogna avere eliminato con ossido di argento l'acido cloridrico che può contenere, e filtrare.

Sale di piombo, $(C^4H^2Cl^3O^2)^2Pb + 2H^2O$. — Se una soluzione eterea di acido triclorocrotonico si neutralizza con carbonato di piombo, per lento svaporamento dell'etere si formano fasci di aghi, solubili nell'alcole e nell'etere, e poco solubili nell'acqua bollente.

Cloruro di triclorocrotonile, $C^4H^2Cl^3O.Cl$. — Il percloruro di fosforo, messo per più giorni in digestione a 120° con acido triclorocrotonico, trasforma quest'ultimo in cloruro di triclorocrotonile, che si estrae mediante distillazioni frazionate; esso bolle a 162-166°; è decomposto assai lentamente dall'acqua.

Triclorocrotonammide, $C^4H^2Cl^3O,AzH^2$. — Si fa agire il cloruro di triclorocrotonile sull'ammoniaca acquosa. In questa azione si separa una sostanza cristallina che fonde a 96°, e si scioglie facilmente nell'acqua bollente e nell'alcole.

Acidi crotonici bromati.

Acido monobromocrotonico, $C^4H^5BrO^2$ (sin. *acido monobromotetracrilico*). — Körner l'ha preparato

Digitized by Google

per l'azione successiva del bromo e della potassa sull'acido crotonico:

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{acido crotonico}} + Br^2 = \underbrace{C^4H^6Br^2O^2}_{\text{Isomero dell'acido dibromobutirrico.}}$$

$$C^4H^6Br^2O^4 + KHO = KBr + H^2O + C^4H^5BrO^2.$$

Kekulé lo prepara, partendo dall'acido *citradibromopirotartrico*, $C^5H^6Br^2O^4$, cioè, scomponendo all'ebollizione il sale calcico di questo acido in sospensione nell'acqua.

$$\underbrace{C^5H^4Br^2O^4Ca}_{\text{citradibromopirotartrato calcico}} + H^2O = CO^3Ca + \underbrace{C^4H^6Br^2O^2}_{\text{isomero dell'acido dibromobutirrico.}}$$

$$\underbrace{2C^4H^6Br^2O^2}_{\text{isomero dell'acido dibromobutirrico}} + 2CO^3Ca = CaBr^2 + 2H^2O + 2CO^2 + \underbrace{(C^3H^5BrO^2)^2Ca}_{\text{Monobromocrotonato calcico.}}$$

Il citradibromopirotartrato calcico si prepara neutralizzando l'acido con ammoniaca ed aggiungendovi una soluzione concentrata di cloruro di calcio: si lava e si fa bollire con acqua per trasformarlo. Dal raffreddamento il monobromocrotonato calcico si depositerà in mammelloni, che per avere l'acido libero si trattano con acido cloridrico e si estrae con etere.

Questo acido cristallizza in aghi lunghi e piatti, fonde a 65° (Kekulé), a 60° (Cahours), bolle a 228-230° scomponendosi pochissimo; è poco solubile nell'acqua fredda, molto nella calda; ha un odore che richiama quello dell'acido butirrico. Coll'amalgama di sodio si trasforma in acido butirrico; per l'azione del bromo a 100° in tubi chiusi si trasforma in un isomero dell'acido tribromobutirrico $C^4H^5Br^3O^2$, cristallizzando in prismi duri ed incolori.

Sali.

Monobromocrotonato etilico, $C^4H^4BrO^2,C^2H^5$. — Si prepara per l'azione di una corrente rapida di acido cloridrico nella soluzione alcolica e calda dell'acido. Si precipita con acqua e si rettifica. Esso è un liquido incoloro, di odore aromatico, che bolle tra 192-193°.

Sale argentico, $C^4H^4BrO^2Ag$. — Sale cristallizzato in aghi piccoli e corti, solubili nell'acqua bollente.

Sale calcico, $(C^4H^4BrO^2)^2Ca$. — Mammelloni formati di piccoli aghi, solubili nell'acqua calda.

Acido dibromocrotonico, $C^4H^4Br^2O^2$. — Facendo bollire per cinque minuti il prodotto cristallino, che proviene dall'azione del bromo a 100° sull'acido monobromocrotonico, con una soluzione allungata di potassa, si ottengono cristalli che si lavano con poca acqua e si estraggono con etere.

Quest'acido si deposita in lunghi cristalli setacei, solubili nell'etere; fonde e distilla facilmente; colle basi forma sali solubili nell'acqua calda, ma meno solubili di quelli che forma l'acido monobromocrotonico, e si eterifica se all'ebollizione si fa passare del gas acido cloridrico nella sua soluzione alcolica. Scaldato in tubi chiusi a 120-125° con bromo, vi si combina formando $C^4H^4Br^4O^2$, isomero dell'acido tetrabromobutirrico; il prodotto che si ottiene cristallizza in prismi confusi, incolori, fusibili, solubili nell'acqua, molto più nell'alcole e nell'etere.

Acido tribromocrotonico, $C^4H^3Br^3O^2$. — Si ottiene per l'azione di una soluzione allungata di potassa sopra l'isomero dell'acido tetrabromobutirrico, e scaldando per pochi minuti. Cristallizza in lunghi aghi setacei, facilmente solubili nell'alcole e nell'etere, poco solubili nell'acqua fredda, più nella calda.

CROTONICO CLORALE, $C^4Cl^3H^3O$ (*chim. gen.*).— Kraemer (1870) lo prepara per azione diretta del cloro sull'aldeide ordinaria, e per trattamento del prodotto greggio con acido solforico concentrato, il quale separa uno strato oleoso che si fraziona. Ma per attenuare l'azione del cloro, lo stesso autore consiglia di mescolare l'aldeide con cloruro di carbonio bollente a 78°, nelle proporzioni di 60 gr. di quest'ultimo per 30 gr. di aldeide. Dopo di avere fatto passare una corrente di cloro secco nella mescolanza, si espone il tutto al sole per 12 ore, ed infine si scaccia il cloro in eccesso con una corrente di aria; si distilla e si raccolgono le porzioni che passano tra 160 e 240°. Da queste porzioni si ricava come prodotto puro tutto ciò che passa tra 163 e 165°.

Il clorale crotonico costituisce un olio igroscopico che bolle a 163-165°, e che a leggiero scaldamento si combina tanto con acqua come con alcole. Ossidato con acido nitrico, si converte in acido tricloro-crotonico; scaldato con una soluzione di potassa, si scinde, in modo analogo al clorale ordinario, in acido formico ed in allilcloroformio $C^3H^3Cl^3$. La sua costituzione non è stata studiata.

Croton-cloralidrato, $C^4H^3Cl^3O.H^2O$.—Se si scalda del crotonclorale colla quantità teoretica di acqua e si lascia raffreddare, il tutto si rapprenderà in una massa cristallina.

Questo è un prodotto molto stabile, che cristallizza in sottilissime fogliette lucenti come la seta e di una bianchezza abbagliante; fonde a 78° e distilla facilmente col vapore di acqua, cosicchè passa

Digitized by Google

nelle prime porzioni, anche se si trova in presenza di una grande quantità di acqua; è difficilmente solubile nell'acqua fredda, più facilmente nell'acqua calda; si scioglie poco nell'alcole, e da questa soluzione cristallizza inalterato.

CROTONILENE, C^4H^6 (*chim. gen.*). — Si prepara trattando il butilene bromurato con alcole sodato secondo il processo di Sawitsch.

Questo idrocarburo appartiene alla serie C^nH^{2n-2}, omologo superiore dell'acetilene e dell'allilene. È liquido a —15°, bolle a 18-24°; ha odore leggermente agliaceo, brucia con fiamma fuliginosa.

Bicloruro di crotonilene, $C^4H^6Cl^2$. — Se sul percloruro di fosforo si fa gocciare aldeide crotonica, prima a freddo e poi a leggiero calore, ed il prodotto della reazione si agita con acqua, si separa uno strato oleoso, che si lava, si dissecca sul cloruro di calcio e si distilla. Questo bicloruro è un liquido incoloro di odore etereo, che bolle a 125-127°; la sua densità è = 1,131; la potassa alcolica lo trasforma in C^4H^5Cl.

Bibromuro di crotonilene, $C^4H^6Br^2$. — Isomero col butirrene bibromurato, si ottiene aggiungendo con precauzione la quantità teoretica di bromo al crotonilene raffreddato con sale e neve. Esso è un liquido più pesante dell'acqua, quasi incoloro, e distilla tra 148-158°.

Tetrabromuro di crotonilene, $C^4H^6Br^4$. — Se il bibromuro liquido or ora descritto si mette in contatto per alcuni giorni con un eccesso di bromo, assorbe altri due atomi di questo corpo, e si trasforma in una materia cristallina ch'è il tetrabromuro, il quale è isomero col bromuro di butirrene bibromurato.

Crotonilene monoclorurato, C^4H^5Cl. — Se il bicloruro di crotonilene si tratta caldo con una soluzione alcolica di potassa, si elimina una molecola di acido cloridrico, e si forma un liquido più leggiero dell'acqua e di odore piccante.

Crotonilene tetraclorurato, $C^4H^2Cl^4$. — Per l'azione del percloruro di fosforo sopra il cloralе crotonico (Judson 1870) alla temperatura di 110-120° in un apparecchio a reflusso, e per la distillazione frazionata del prodotto, si ottiene un liquido che bolle a 200°.

CROTONTIGLIO (*farm.*). — Se ne usano l'olio ed i semi da cui appunto si estrae.

Per estrarre l'olio si mondano i semi, si fanno macinare e si sottopongono allo strettoio affine di cavare per ispremitura quanto ne può essere ottenuto. Si prende la focaccia, si trita e sfarina, si stempera con doppio peso di alcole di 80° c., e si scalda per dieci minuti, tra 50 e 60°, in bagno maria; si getta la poltiglia su tela e si spreme di nuovo col torchio. Si distilla il liquido alcolico, e se ne ha per residuo un olio denso che si lascia a deporre per quindici giorni, indi si decanta e si mesce coll'olio della prima spremitura. Nel tempo delle operazioni è necessario che si proceda colle debite cautele, affine di non ricevere offesa dai vapori acri che esalano dall'olio.

Schlippe osservò che l'olio della prima spremitura è meno irritante di quello che si ritrae valendosi dell'alcole, per cui, come nota qualche farmacologo, tornerebbe meglio tenere a parte l'uno e l'altro, ed avvantaggiarsi in altro modo di quello che si ritrae col mezzo dell'alcole. Dominé insegnò un altro modo di estrazione, che ora descriveremo. Si fanno macinare i semi non mondati, tanto da averli in polvere grossolana; si getta la polvere entro un ampio imbuto, nel cui collo sia stato collocato uno stoppaccio di cotone, e si preme moderatamente; si copre con uno strato di cotone. Dopo ciò si versano due parti in peso di un misto di etere e di alcole di 95° c., fatto con 100 p. del primo e 25 del secondo. Il liquido solvente, attraversando la polvere, ne porta seco l'olio, e le prime porzioni che si raccolgono nella cassula sottoposta all'imbuto sono molto dense; le susseguenti hanno maggiore fluidezza. Tenendo la cassula all'aria, l'etere si dissipa, e l'alcole si separa contemporaneamente dall'olio; versando in imbuto a chiave, i due liquidi ivi formano due strati, per separare i quali non altro rimane che la semplice manovra di lasciar fluire dal basso, dapprima l'alcole che sta al dissotto, e in ultimo l'olio che galleggia.

Dominé ottenne col mezzo del processo descritto un olio rubefacente in alto grado, in proporzione del 28 al 35 per 100 dai semi non isgusciati, e del 50 per 100 dai semi mondati dal guscio: operando come si disse pel primo metodo non se ne ritrae che il 27 per 100.

Dublanc, pure seguendo il processo di Dominé, preferisce di esaurire i semi coll'etere puro, e Lepage vi adoperò pel detto intento il solfuro di carbonio.

L'olio di crotontiglio ricavato per ispremitura è quasi incoloro, purchè recente; ottenuto per via di solventi, apparisce azzurrognolo. Ha odore forte e sgradevole, stando a parecchi autori; altri affermano che è quasi inodoro. Trattato coll'alcole concentrato vi si scioglie per due terzi; la parte disciolta, che è di materie resinose e di olii essenziali, possiede la proprietà purgativa; la indisciolta, di sapore sciocco, è inattiva. Dà reazione acida sulla carta azzurra di tornasole; posto in mescolanza frigorifera depone una materia grassa, fusibile a 65° c., e che Vautherin chiamò *crotonarina*.

Si usa come drastico all'interno in dose di una goccia a due, non mai da solo, poichè si stempera e suddivide con gomma, mollica di pane, tuorlo di ovo in emulsione od anche in massa pillolare, affin-

Digitized

chè ne rimanga moderata l'azione soverchiamente irritante, e non produca erosioni in gola. Sembra efficace per combattere la colica del piombo. Si usa esternamente, pure come drastico, in frizioni sul basso ventre, come eruttivo e rubefaciente sia da solo, sia mescolato con un olio fisso, con alcole, o spalmato sopra un impiastro.

È necessario che si conservi in bottigliette ben tappate e si prepari a poco per volta.

I semi si adoperano talvolta, macinati finamente e stemperati con acqua, in forma emulsiva, internamente, a purgare, come si fa coll'olio.

CROTONTIGLIO (OLIO DI) (*chim. gen.*). — Olio fisso che si usa come drastico gagliardo, e che si estrae dai semi del *croton-tillium*, o per via di spremitura, ovvero per esaurimento col mezzo dell'etere, e l'evaporazione della soluzione eterea.

Fu esaminato da Schlippe, il quale vi trovò *palmitina*, *stearina*, *miristina* e *laurina*, altri corpi grassi contenenti i principii degli acidi della serie oleica, ma che non potè ottenere separati, ed inoltre l'*acido crotonico* $C^4H^6O^2$, l'*acido angelico* $C^5H^8O^2$ ed il *crotonolo*, sostanza fornita di azione vescicatoria. Siccome nè i grassi neutri, nè gli acidi che accennammo, nè il crotonolo hanno virtù purgativa, perciò è da supporre che vi sussista un'altra sostanza, non peranco esaminata, che la possegga in grado eminente.

Per ottenere disgiunti i diversi prodotti già esaminati, Schlippe saponificò l'olio colla soda o colla potassa, ed aggiunse sale marino per coagulare il sapone e renderlo separato dall'acqua madre. Il sapone così preparato si fa sciogliere nell'acqua pura e si precipita con acetato di piombo; si raccoglie su feltro il precipitato, si lava, si secca, si esaurisce con etere e si svapora la soluzione eterea. Se ne hanno per residuo i sali piombici appartenenti alla serie oleica, mentre nella parte che rimase indisciolta dall'etere si contengono gli acidi grassi propriamente detti. Coll'acido cloridrico si fanno liberi, indi si riesce ad averli disgiunti ad uno ad uno col mezzo delle precipitazioni frazionate.

All'acqua madre, da cui fu coagulato il sapone con aggiungervi il cloruro di sodio, si aggiunge acido tartarico, che vi determina un precipitato resinoso. Si feltra e si distilla il liquido feltrato. Nel prodotto che si condensa nel collettore si hanno gli acidi crotonico ed angelico, i quali si ottengono separati, trasformandoli da prima in sali di barita, seccando i composti baritici, distillandoli con acido solforico sciloppo, indi sottoponendoli a distillazione frazionata.

CROUPI (OLIO DI) (*chim. tecn.*).—Un olio grasso che si estrae dai semi del *carapa tolaucina*, albero che cresce nella Costa d'Oro. Dapprima si seccano detti semi al forno, si ammaccano, si bollono con acqua, e si raccoglie l'olio che se ne separa, il quale è di un odore disgustoso e di sapore amaro, per una sostanza basica estranea contenutavi. L'etere lo scioglie compiutamente, e l'alcole ne precipita un olio liquido, mentre tiene disciolta una materia solida insieme col corpo basico.

I nativi delle spiaggie occidentali dell'Africa lo usano per ardere e come rimedio contro i vermi intestinali.

CUBA (BITUME DI) (*chim. tecn.*). — Federico Weill fece uno studio accurato su questo bitume, e distillandone 100 chil., n'ottenne:

Un olio più leggiero dell'acqua, bruno cupo, formato d'idrocarburi liquidi	30chil.,600
Paraffina greggia	5, 300
Acqua satura di solfidrato di ammoniaca	3, 050
Coke	52, 000
Gas illuminante, con solfidrato d'ammoniaca	9, 000
	99, 950

Dalle 52 parti di coke, ch'era duro e compatto, ottenne 27,87 di ceneri e 24,13 di carbone; le ceneri constavano di silicato di allumina, ossido di ferro, solfato di calce e fosfato della stessa base.

Dall'olio leggiero, rettificandolo, estrasse:

Idrocarburi benzinati (distillando fino a 100°)	0chil.,800
Idrocarburi liquidi di un giallo cupo (tra 100 e 230°).	5, 100
Idrocarburi liquidi bruni (tra 230 e 315°)	20, 400
Carbone	4, 300

Un altro campione di qualità migliore conteneva assai meno di residuo minerale, e fornì 44,668 di olio leggiero, 41,666 di coke e 13,666 di prodotti gasosi.

Per purificare gli olii leggieri, trattò quelli che ottenne dal primo campione coll'acido solforico concentrato; lasciò in quiete, e separò lo strato superiore, ch'era di olio purificato, il medio, ch'era di bitume, e l'inferiore, ch'era un acido solforico con un poco di bitume.

Decantato l'olio leggiero, lo trattò con 2 per 100 di calce viva per neutralizzare l'acido solforico contenutovi, e lo separò per riposo, decantazione, feltrazione e spremitura del precipitato calcare.

Da 30 chil. 600 gr. dell'olio leggiero impuro ottenne:

Olio purificato, più limpido . . .	26chil.,230
Bitume	4, 370

Distillando frazionatamente l'olio purificato, ottenne

Digitized by Google

dai 26 chil., 230 gr.: 800 gr. d'idrocarburi benzinati; 4chil.,200 di petrolio da ardere; 17chil.,230 di olii paraffinati, e 4 chil. di carbone.

Quando si tratta direttamente il bitume di Cuba colla benzina o col solfuro di carbonio, la parte bituminosa si scioglie; colla benzina non rimasero di indisciolte che le materie terrose, in proporzione del 27 per 100.

La soluzione benzinica forma una vernice eccellente, splendida, che non iscrepola, e che può adoperarsi utilmente per carrozze ed altro.

Riassumendo, dai prodotti del bitume di Cuba sottoposto alla distillazione si estraggono:

1° Del gas illuminante, che serve come combustibile per continuare la distillazione incominciata;

2° Delle acque ammoniacali, da cui si ottiene ammoniaca o sali ammoniacali;

3° Paraffina per le candele diafane;

4° Petrolio per lampade e fanali;

5° Olio paraffinato per fabbricarne materie untuose da lubrificare le macchine, ruote d'ingranaggio, sale delle carrozze, ecc.

6° Idrocarburi benzinati per isciogliere la gomma elastica, o fabbricarne nitroanilina, o colori di anilina;

7° Coke, ma non di buona qualità quando sia ricco soverchiamente di materie minerali;

8° Materie minerali, che, incenerite perfettamente, giovano come ingrasso.

CUBEBA CLUSII (*chim. gen.*). — È il frutto del pepe nero dell'Africa occidentale, detto *piper caudatum*. Stenhouse vi trovò del piperino e non del cubebino, d'onde si vede che appartiene piuttosto ai pepi che ai cubebi.

CUBEBE (*chim. gen.*). — È il frutto del *piper cubeba* di Linneo, pianta la quale nel *Systema papyraceorum* di Miquel porta il nome di *cubeba officinarum*. Cresce naturalmente ed è pure coltivato a Java e nelle città circostanti. Blume trovò nel cubebe di commercio anche il frutto del *cubeba canina* di Miquel.

Il vero cubebe è più globoso, meno acuminato, sugoso quando è secco, di un bruno nerognolo, di sapore acre aromatico ed un poco amaro. La coda (che è un falso pedicello formato dal restringimento della porzione inferiore del frutto) ha lunghezza maggiore della parte globosa.

Il frutto del cubebe canino è ovale, poco sugoso quando è secco, nero, più piccolo del vero cubebe, terminato da un rostro, di sapore più debole ed un tantino anisato, colla coda lunga quanto è la bacca. Vauquelin analizzò il cubebe e vi trovò:

Un olio essenziale,
Un liquido verde e grasso (resina molle), di odore sgradevole, di sapore amaro, e che somiglia a quello del copaibe,
Un poco di resina dura e bruna,
Una materia estrattiva analoga a quella delle leguminose, precipitabile dall'acido gallico,
Delle gomme e qualche sale.

Monheim n'estrasse:

Olio volatile verde	2,5
Olio fisso e giallo	1,1
Cubebina	6,0
Resina balsamica	1,5
Materia cerosa	3,0
» estrattiva	6,0
Cloruro di sodio	1,5
Fibra legnosa	64,0
	85,6

Il cubebe, dalle indagini recenti di Schmidt, mostrò di contenere l'essenza di cubebe $C^{15}H^{24}$.

Nell'*estratto acquoso* si trovarono:

Della gomma,
Dell'albumina,
Una resina,
Una materia colorante bruna,
Una materia estrattiva,
Una pectina speciale, corrispondente alla formola $C^6H^{10}O^5$,
Dei sali.

L'*estratto acquoso* cedette all'alcole:

Una materia resinosa e bruna, contenente una resina e cubebina,
Una materia oleosa e verde.

La *resina trattata con ammoniaca* si sdoppiò in:

Resina neutra $C^{13}H^{14}H^5$,
Resina acida (acido cubebico) $C^{13}H^{14}O^7$.

La *parte del cubebe che non fu sciolta dall'alcole* fornì:

Una materia grassa (per trattamento etereo),
Dell'albumina (per trattamento colla potassa),
Dell'ossalato di calce, Del malato di calce, Del fosfato di calce } per trattamento coll'acido cloridrico.

CUBEBE (CANFORA DI) (*chim. gen.*). — Quando si rettifica con acqua l'essenza dei cubebi invecchiati, quella contiene nelle prime porzioni una materia cristallizzata, i cui cristalli appartengono al tipo ortorombico, e che si fanno deporre tenendo più giorni l'essenza tra —15° a —20°. È fusibile a 58-65°; bolle a 148° e distilla inalterata. Non si scioglie nell'acqua, ma si scioglie nell'alcole, nell'etere e negli olii volatili. La soluzione alcalina possiede un potere rotatorio, levogiro come l'essenza; dalla soluzione alcolica si depone in cristalli romboidali, incolori e trasparenti.

Digitized by Google

All'analisi fornì da 80,1 ad 81,1 per 100 di carbonio, e da 11,1 a 11,7 d'idrogeno, d'onde fu dedotta la formola:

$$C^{15}H^{26}O = C^{15}H^{24},H^{2}O.$$

Sembra adunque un idrato dell'essenza di cubebe.

Si scioglie nell'acido solforico, formando probabilmente un acido coniugato; ed è trasformata dall'acido nitrico e dal cloro in un prodotto vischioso. Non si scioglie che in parte nella potassa caustica.

CUBEBE (ESSENZA DI), $C^{15}H^{24}$ (*chim. gen.*). — Si ottiene dal cubebe polverizzato distillandolo coll'acqua: la parte che passa dapprima ha la densità di 0,915 e bolle a 230°; la susseguente bolle a 250° e ha la densità di 0,930 a 0,938. Ambedue hanno la stessa composizione.

È un olio scolorito e vischioso, della densità di 0,929, e che bolle fra 250 e 260° decomponendosi alquanto. Ha odore aromatico, che ricorda da lontano quello della canfora, e così dicasi rispetto al sapore. Esponendolo all'aria si addensa e si resinifica. Svia a sinistra il piano di polarizzazione della luce.

Cloridrato di essenza di cubebe, $C^{15}H^{26}Cl^{2}$. — Si forma quando si fa gorgogliare del gas acido cloridrico secco nell'essenza. Cristallizza in prismi inodori, incolori ed insipidi, fusibili a 131° e solubili nell'alcole bollente; la loro soluzione è levogira. Detti cristalli si sciolgono ancora nel cloroformio, nel solfuro di carbonio e negli olii essenziali. La porzione rimasta liquida non costituisce un cloridrato.

CUBEBE (RESINA DI), $C^{13}H^{14}O^{7}$ (*chim. gen*). — Questa sostanza rimane in soluzione nella potassa, alquanto diluita, allorchè si tratta coll'alcali la resina grezza che si estrae dal cubebe, nella preparazione della cubebina, conforme al processo di Schmidt. Se si neutralizza la potassa con un acido, la resina si depone; questa poi, trattata coll'ammoniaca, si sdoppia in acido cubebico ed in una resina neutra $C^{13}H^{14}O^{5}$, fusibile a 66°, e colorabile in rosso cremisi dall'acido solforico concentrato.

CUBEBE (*farm.*). — Cirepisco, medico arabo, fu primo a trattarne; gl'Inglesi, assai più tardi, ne divulgarono l'uso in Europa, contro la gonorrea, avendone appreso l'uso dagli Indiani. Si adopera in concorso col copaibe, ed è stimolante e stomatico. In dose forte produce vomito ed un'eruzione cutanea.

È un frutto della grossezza del pepe comune, verdognolo, un po' rugoso, peduncolato, con un nocciolo bianco ed oleoso nell'interno, di odore aromatico particolare, di sapore lievemente acre e caldo.

Si amministra in polvere stemperata in acqua, od in pillole, in confetti, in oppiato; se ne fa l'estratto alcolico, la tintura e l'infuso; si dà in pozione ed in clistere. La dose varia da 2 a 60 grammi.

La *cubebina di Labelonge* è un estratto alcolico-etereo, che si fa gettando cubebe polverizzato in apparecchio di spostamento; esaurendolo da prima coll'etere, indi coll'alcole di 55 cent.; distillando separatamente le due tinture; svaporando a bagno maria l'estratto alcolico, indi mescendolo coll'etereo. Una parte di tale estratto corrisponde a 5 parti di cubebe.

CUBEBE DELLE INDIE OLANDESI (*farm.*). — In commercio fu posta una nuova varietà di cubebe, derivante dalle Indie Olandesi, e che sarebbe il frutto del *piper anisatum*, stando a Groenewegen. Pas e Favrot lo credono derivante dal *piper cubeba*. È meno attivo del vero cubebe.

Ha colore grigio cinereo, odore poco gradevole, sapore pungente, paragonabile a quello del macis. Può essere polverizzato facilmente, e la polvere è di colore grigio rossigno con odore terebentinaceo.

CUBEBE (FALSIFICAZIONE DEL) (*chim. anal.*). — Fu trovata una volta falsificata la polvere del cubebe con giusquiamo. Si conobbe la frode da ciò che detta polvere non lasciava segno di untuosità sulla carta nè sui diti, e che inoltre forniva coll'acqua e coll'alcole un estratto nerastro, mentre l'estratto di cubebe è di colore rossiccio.

CUBEBENE (*chim. gen.*). — È un isomero dell'essenza di cubebe, e si ottiene distillando quest'essenza coll'acido solforico. È un liquido volatile, avente un potere rotatorio maggiore che non sia quello dell'essenza dalla quale deriva.

CUBEBICO ACIDO (*chim. gen.*). — È ingenerato dalla resina che dapprima si ottiene col mezzo della potassa dall'estratto alcolico del cubebe, si precipita con un acido e si tratta coll'ammoniaca che la sdoppia in resina neutra ed in acido cubebico (*vedi* CUBEBINA, preparazione col processo di Schmidt, e CUBEBE [RESINA DI]). Nello sdoppiamento della resina primitiva del cubebe in resina neutra ed in acido cubebico, questo solo si scioglie nell'ammoniaca, da cui si trasforma in cubebato di calce. Precipitato dalla calce col mezzo d'un acido e seccato nel vuoto, ha l'aspetto di una massa resinosa bianca, che si colora all'aria e si ammollisce sotto i diti. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole, nell'etere, nell'ammoniaca, negli alcali. Non cristallizza nè libero nè in combinazione colle basi. Si fonde a 56°, ed è colorato in cremisi dall'acido solforico.

Cubebati. — Il *cubebato d'argento*, $C^{13}H^{12}Ag^{2}O^{7}$, è una polvere bianca, insolubile, che annerisce alla luce.

Il *cubebato baritico*, $C^{13}H^{12}\overset{''}{Ba}O^{7}$, è una polvere amorfa, pochissimo solubile nell'acqua bollente, insolubile nella fredda.

Il *cubebato di piombo*, $C^{13}H^{12}\overset{''}{Pb}O^{7}$, ed il *cubebato di calce*, $C^{13}H^{12}\overset{''}{Ca}O^{7}$, somigliano per le proprietà a quello di barita.

Digitized by Google

CUBEBINA, $C^{33}H^{34}O^{10}$ (*chim. gen.*). — Sostanza cristallizzabile che si estrae dai cubebi, e particolarmente dai frutti del *piper cubeba*, esaurendone coll'alcole la polpa che rimane allorchè, ridotto il cubebe in polvere, si diluisce con acqua per ottenerne l'olio essenziale.

Si tratta con potassa la soluzione alcolica, e se ne ha un precipitato che si lava con acqua e si purifica col mezzo di una nuova cristallizzazione nell'acido concentrato (Soubeyran e Capitaine).

Schuck la preparò mescendo il cubebe polverizzato con un sesto in peso di calce viva, ripigliando con alcole la mescolanza, fino a pieno esaurimento delle parti solubili, precipitando colla potassa la soluzione alcolica, ridisciogliendo il precipitato nell'alcole, scolorando col nero animale, feltrando e facendo cristallizzare. Da 500 grammi di cubebe si ritraggono 75 centigrammi di cubebina.

Engelhardt si valse dell'etere per estrarre la cubebina. Fece digerire il cubebe nel detto liquido, indi feltrò e lasciò in quiete per varii mesi la soluzione ottenuta, a capo dei quali si depose una cristallizzazione voluminosa. Gettò ogni cosa su feltro, lasciò sgocciolare, indi lavò con etere freddo i cristalli. Affine di purificarli, li ridisciolse nell'alcole di 80 cent., bollente, vi aggiunse carbone animale e feltrò a caldo; nel raffreddare la cubebina si depose cristallizzata.

Schmidt (1870), ripigliando lo studio del cubebe, n'estrasse la cubebina pura, cui assegnò la formola già data $C^{33}H^{34}O^{10}$, mentre in precedenza le si attribuiva dubitativamente la formola $C^{17}H^{16}O^{5}$. A quest'effetto distillò con acqua il pepe cubebe fresco e contuso, estraendone 14 per 100 di olio essenziale. Nel decotto acquoso, ottenuto come residuo della distillazione, trovò della gomma, dell'albumina, dell'amido, una resina, una materia colorante bruna e de' sali. Fece digerire il residuo acquoso per varii giorni coll'alcole e distillò la soluzione alcolica. Ne ebbe un nuovo residuo gelatinoso, che si divise in due strati, uno dei quali oleoso e verde, e l'altro bruno e resinoso. Distillando la resina con acqua, sciogliendola poscia nell'alcole debole, abbandonò, dopo 12 ore, un olio grasso, mentre nel liquido rimase la resina più pura che fu il 6,5 per 100 del cubebe. Trattata questa a 50° colla potassa diluita, indi ripreso con alcole ciò che l'alcali non isciolse, dal liquido alcolico evaporato ebbe la cubebina.

Cristallizza in aghetti bianchi, associati in gruppi. È incolora, inodora, fusibile a 120° (Schuck), a 125° con imbrunimento (Schmidt), ma non può essere sublimata senza che si scomponga. È lievemente solubile nell'acqua bollente, solubile in 75 p. di alcole freddo, solubilissima nell'alcole bollente, e tale soluzione si rappiglia, nel raffreddare, in una specie di magma. Si scioglie in 30 p. di etere a 15°; in maggiore proporzione a caldo. Il cloroformio, il solfuro di carbonio, l'acido acetico, gli olii grassi e gli olii essenziali sciolgono pure la cubebina. Quando si tratta coll'acido solforico concentrato, se ne ha un coloramento rosso di mattoni, somigliante a quello che dà la salicina col detto reagente, e la tinta passa col tempo interamente al cremisi.

La cubebina è un corpo neutro e non appartiene alla classe dei glucosidi.

CUBILOSA (*chim. gen.*). — È quella sostanza da cui sono formati i nidi commestibili detti *nidi di Tonchino* o nidi di rondine, secondo la denominazione loro data dai Cinesi e molti popoli dell'Oriente.

Detti nidi furono esaminati dal Payen. Sono bianchicci, piccoli, translucidi. La loro sostanza, o *cubilosa*, è poco solubile nell'acqua fredda, gradatamente solubile nell'acqua bollente, in cui si gonfia assai più che nella fredda. La soluzione calda non produce gelatina nel raffreddare. Si scioglie facilmente nella potassa e nella soda, per anco diluita, che danno modo di scoprirvi il solfo.

L'iodio la colora in giallo d'arsenico. Possiede parecchi de' caratteri dei principii neutri azotati. Calcinandola fino a distruzione totale degli elementi organici, fornisce 14,12 per 100 di ceneri, formate di cloruri, solfati, fosfati e carbonati. Quando è secca perfettamente contiene 0,934 di azoto.

La soluzione fatta nell'acqua bollente, feltrata e raffreddata, possiede lieve reazione alcalina, e sbattendola dà una spuma durevole. Non si putrefà che a rilento. Non è precipitata dagli acidi cloridrico, solforico e nitrico, nè dal bicloruro di mercurio, nè dall'acetato neutro di piombo. L'acetato tribasico la precipita, e così fa l'acido acetico in dose debole, ma nuova porzione di acido la ridiscioglie, d'onde poi la separa l'alcole.

La soluzione nell'acqua a caldo è precipitata dall'alcole, e il precipitato si ridiscioglie con aggiunta di acqua; la soluzione fatta a freddo nella potassa è precipitata dall'alcole.

In complesso ha le qualità di un muco speciale proveniente da una secrezione fornita da certe rondini nei tempi dei loro amori, come certi autori avevano stampato.

CUCUMIS (*chim. gen.*). — Genere di piante cucurbitacee, tra cui si annovera il *cocomero* (*vedi*), il *mellone*, la *coloquintide* (*vedi*), ed alcune specie di zucche.

Winkler analizzò i frutti del *cucumis prophetarum*, e n'estrasse un principio nuovo, il quale, stando al Walz, sarebbe di natura resinosa, corrispondente alla formola $C^{23}H^{36}O^{7}$, separabile in glucoso ed in un derivato, detto *profeterina* o *profeteina* $C^{20}H^{30}O^{4}$:

$$2C^{23}H^{36}O^{7} = 2C^{20}H^{30}O^{4} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

CUCURBITA (*chim. gen.*). — Altro genere di cu-

Digitized by Google

curbitacee, che inchiude la zucca comune, *cucurbita maxima*, colle sue varietà numerose, il *cucumis ovifera*, la zucca aranciata, *cucurbita aurantia*, ed altre zucche, come il *cucumis melopepo*, la *cucurbita lagenaria*, ecc. Per lo più sono commestibili; ma il falso arancio, *cucurbita aurantia*, è amaro, e la *cucurbita lagenaria* è perniciosa.

Molte zucche contengono zucchero nella proporzione di circa il 6 per 100; ed i semi un olio fisso, dolce. Il *cucumis citrullus* fu esaminato da Landerer e Lenoble; questi vi trovò 3 per 100 di zucchero, 37 per 100 di residuo e 67 per 100 di acqua.

CUCURBITA DELL'ALAMBICCO (*chim.*). — È la caldaia dell'alambicco, detta cucurbita perchè nella forma antica era foggiata piuttosto di zucca che di un recipiente cilindrico a fondo concavo come al presente. Dalla figura 88 del vol. I, pag. 481, è rappresentata la cucurbita o caldaia dell'alambicco, secondo l'antica forma che solevano darle.

CUCURBITA LAGENARIA (*chim. gen.*). — È il *calebasso*. Furono analizzati una *materia gialla, untuosa ed aromatica*, che trasfonde un aspetto vellutato agli stimmi, e poi i *pistilli* interi di questa pianta.

Nella materia gialla degli stimmi si trovò:

Un corpo grasso,
Un corpo molle,
Una materia estrattiva bruna, di sapore acre,
Della gomma,
Dell'albumina,
Dei sali.

John estrasse dai pistilli senza i semi:

Materia odorosa in quantità indeterminata.	
Corpo grasso ed untuoso, materie estrattive, gomma, molta albumina, malato di potassa e fosfato di calce . .	1,5
Fibre	2,5
Malato di potassa, fosfato di calce, di magnesia, di ferro, traccie di nitro ed un sale ammoniacale	1,5
Acqua	94,5
	100,0

CUCURBITACEE (SEMI DELLE) (*farm.*). — Presso le antiche farmacie si spacciavano i quattro semi freddi, e Guibourt volle indagare da quali frutti derivassero. Trovò che si pigliavano dal

Cucumis sativus L. (cocomero)
— *melo* L. (mellone)
— *citrullus* D. C.
Lagenaria vulgaris clavata D. C.

Furono poi sostituiti quelli della *cucurbita maxima* a quelli del *cucumis citrullus*, e quelli della *cucurbita lagenaria* ai semi della *lagenaria vulgaris clavata*. Dai tempi di Baumé in poi si distinsero i semi freddi in grandi ed in piccoli: i semi grandi sono quelli della *cucurbita maxima* e della *cucurbita lagenaria*; i piccoli, quelli del mellone e del cocomero.

CUDBEAR o **CUBEAR** (*chim. tecn.*). — Varietà dell'oricello, purificato, in pasta, che si fabbrica a Glascow, e che è molto stimato, e di cui si fa grande consumo per uso di materia colorante (*vedi* ORICELLO).

CULILABAN o **CULILAVAN** (ESSENZA DI) (*chim. gen.*). — Olio essenziale, che si ritrae per distillazione coll'acqua dalla corteccia del *laurus culilaban*, o *culilavan*, o *cinnamomum culilavan* (Nees), pianta nativa delle Molucche.

È scolorito, di odore simile a quello del caieput e dell'essenza di garofani; ha peso specifico superiore a quello dell'acqua. L'acido nitrico lo scioglie colorandosi di rosso, e forma una soluzione d'onde l'acqua precipita una resina di un rosso bruno. Scaldato con 8 parti di acido nitrico fumante, si rigonfia notevolmente, svolge gas nitroso, e quando si ridistilla più volte coll'acido fornisce, come residuo, dell'acido ossalico in proporzione corrispondente ad $^1/_6$ dell'essenza adoperata.

CUMARAMMINA (*ammidecumarina*), $C^9H^5AzH^2.O^2$ (*chim. gen.*). — Si prepara scaldando per 24 ore a bagno maria la nitrocumarina con limatura di ferro e acido acetico. Si filtra, e per evaporazione il liquido depone la cumarammina in aghi gialli. Si ripete più volte la filtrazione a caldo, perchè l'acetato ferroso coll'evaporazione lascia deporre dell'ossido ferrico.

La cumarammina si offre sotto l'aspetto di aghi gialli, voluminosi. Fonde a 169°. Può sublimarsi in pagliette senza scomporsi. Insolubile nell'acqua fredda e nell'etere, non si scioglie nell'acqua e alcole bollenti. È decomposta da una soluzione bollente di potassa caustica. Funziona da base alquanto energica. Forma cogli acidi dei sali ben definiti.

Il *cloridrato*, $(C^9H^5AzH^2.O^2)HCl$, è in forma di pagliette solubili nell'acqua.

Il *cloroplatinato*, $(C^9H^5AzH^2.O^2.HCl)^2PtCl^4$, ha un colore giallo ed è insolubile nell'acqua. Cristallizzato.

CUMARICO ACIDO, ($C^9H^8O^3$) (*chim. gen.*). — Scoperto da Delalande (1841). Si prepara facendo bollire la cumarina con una soluzione di potassa caustica ben concentrata; nella reazione sembra che si svolga idrogeno (per reazione secondaria), la cumarina si appropria una molecola d'idrato potassico e cambiasi in cumarato di potassio.

Per ottenerlo libero si versa nella soluzione del sale alcalino un acido energico, come ad esempio il cloridrico; allora l'acido cumarico, essendo insolubile nell'acqua fredda, precipita in lamine trasparenti, e si distingue facilmente dalla cumarina per

Digitized by Google

ciò, che questa cristallizza, nelle stesse circostanze, in aghi setosi e bianchi. Questa reazione colla potassa si compie anche in una campana sul mercurio fuori del contatto dell'aria. La trasformazione in acido cumarico avviene secondo l'equazione:

$$C^9H^6O^2 + KHO = C^9H^7KO^3.$$

L'acido cumarico è cristallizzato, solubile in alcole ed etere e nell'acqua bollente. Possiede sapore amaro, ed il suo vapore è irritante come quello dell'acido benzoico. Fonde a 190° C.; a temperatura più elevata può decomporsi e produrre un olio che colora in violetto i sali ferrici (fenolo).

Sotto l'azione della potassa in fusione, si scinde in acido salicilico e acido acetico:

$$C^9H^8O^3 + 2KHO = C^7H^5KO^3 + C^2H^3KO^2.$$

Questa reazione è parallela a quella per la quale l'acido cinnamico, nelle stesse condizioni, produce acido benzoico e acetico, e perciò il Bertagnini ne fece la sintesi, trattando il cloruro d'acetile coll'aldeide benzoica. Egualmente Cahours tentò la sintesi dell'acido cumarico, mettendo a reagire il cloruro d'acetile nell'aldeide salicilica, ma in questo caso ottenne un isomero dell'acido cumarico, cioè l'*idruro d'aceto salicilile* (1):

$$C^7H^6O^2 + C^2H^3OCl = KCl + C^9H^8O^3.$$

Secondo alcuni chimici, l'acido cumarico darebbe la reazione fenica coi sali di ferro, mentre altri non riescivano ad ottenerla; Zwenger però afferma che col percloruro di ferro fornisce un precipitato fioccoso giallo.

L'acido cumarico coll'aggiunta di H^2 diventa acido idrocumarico o melilotico, $C^9H^{10}O^3$ (*vedi* MELILOTICO ACIDO).

Le soluzioni dell'acido negli alcali diluiti presentano una bella fluorescenza (Zwenger).

L'acido cumarico rappresenta l'acido ossicinnamico, e sta all'acido salicilico come il cinnamico al benzoico:

$C^9H^8O^3$	$C^7H^6O^2$
ac. cumarico	ac. salicilico.
$C^9H^8O^2$	$C^7H^6O^2$
ac. cinnamico	ac. benzoico.

(1) Perkin, in seguito, ammise che l'*idruro d'aceto-salicile* di Cahours sia l'*aldeide disalicilica* $C^{14}H^{10}O^3$. Più recentemente Zwenger e Kornemann trovarono che questo composto si forma anche per l'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide salicilica, e che cristallizza dall'alcole in lunghi aghi incolori, fusibili a 128°, inalterabili dalla potassa fusa. (I. G.).

Per la sua costituzione, vedi CUMARINA.

Cumarati. — L'acido cumarico è monobasico.

Formola generale $C^9H^7\dot{M}eO^3$.

Cumarato d'ammonio, $C^9H^7AzH^4O^3$. — Formasi per azione diretta dell'ammoniaca sull'acido cumarico. Perde l'ammoniaca per evaporazione.

Cumarato di bario, $(C^9H^7O^3)^2\overset{\prime\prime}{Ba}+H^2O$. — Cristallizza in mammelloni gialli. Solubile in acqua con debole fluorescenza. L'acqua di cristallizzazione non può venir tolta senza scomposizione.

Cumarato di piombo. — Si forma precipitando il sale ammoniacale con acetato di piombo. Si scioglie in un eccesso di precipitante e fornisce un sale basico. Cristallizza in aghi gialli. Per riscaldamento fornisce la cumarina e non acido cumarico (Zwenger).

Cumarato di zinco. — Forma aghi splendenti, setacei. Poco solubile. Per riscaldamento fornisce la cumarina.

Cumarato d'argento. — Si precipita in bianco dalle soluzioni ammoniacali neutre, e in giallo con un eccesso d'ammoniaca. Con riscaldamento fornisce acido cumarico e non cumarina (Zwenger).

Acido butirrocumarico, $C^{11}H^{12}O^3$. — La potassa bollente scioglie la butirrocumarina, e coll'evaporazione si ha un residuo, che fuso in cassula di porcellana dà una massa solubile in acqua; versando quindi nella soluzione dell'acido idroclorico, si depongono bei cristalli prismatici di acido butirrocumarico. Si purificano col cloroformio, nel quale sono poco solubili.

L'acido butirrocumarico è omologo al cumarico. I suoi cristalli sono fusibili a 174°, poco solubili in acqua e cloroformio, ma si sciolgono bene nell'alcole e nell'etere. Non colora i sali ferrici. Il butirrocumarato di sodio è solubile e cristallizzabile; il sale d'argento è un precipitato giallo poco solubile, che annerisce a 100°.

Acido valerocumarico. — Anch'esso omologo al cumarico. Ottiensi come il precedente, prendendo cioè la valerocumarina e potassa caustica. La sua formola è $=C^{12}H^{14}O^3$.

Acido idrocumarico, $C^9H^{10}O^3$. *Vedi* MELILOTICO ACIDO.

Acido idrocumarinico, $C^{18}H^{18}O^6$. — Trattando la cumarina in soluzione alcolica calda con amalgama di sodio, ed avvertendo che la prima sia in eccesso, si forma un nuovo acido, detto *acido idrocumarinico*. Per averlo libero si tratta a caldo il suo sale di sodio con acido cloridrico (Zwenger).

L'acido idrocumarinico si scioglie nell'acqua bollente, che per raffreddamento l'abbandona in aghi setosi. Solubile in alcole ed etere. Al calore di bagno maria perde dell'acqua e si trasforma nella sua

Digitized by Google

anidride. Scompone i carbonati, è inodoro e di sapore amaro. È bibasico e tetratomico.

Il *sale ammoniacale* è una massa gommosa non cristallizzabile, facilmente solubile nell'acqua.

Il *sale di sodio*, $C^{18}H^{16}Na^2O^6 + 10H^2O$, cristallizza in prismi tubulari, splendenti. Perde l'acqua di cristallizzazione a 100°.

Il *sale di piombo* è un precipitato voluminoso.

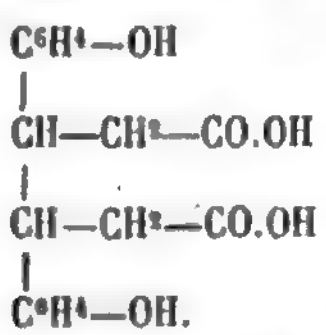
I *sali di rame*, $C^{18}H^{16}Na^2O^6 + 2H^2O$, e *di argento*, $C^{18}H^{16}Ag^2O^6$, sono precipitati amorfi.

Anidride idrocumarinica, $C^{18}H^{14}O^4$. — Abbiamo visto che solo al bagno maria l'acido idrocumarinico perde dell'acqua e si trasforma nella sua anidride, ma per preparare questa, meglio è fondere l'acido idrocumarinico e riprendere la massa fusa con solventi adatti, per esempio, il cloroformio.

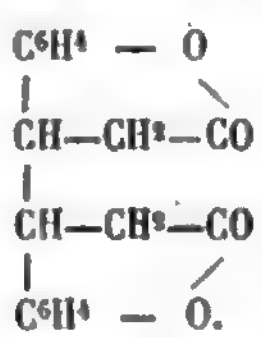
È in forma di aghi brillanti, fusibili a 222°. Pochissimo solubile nell'acqua, alcole ed etere. Per ebollizione con acqua si trasforma nell'acido corrispondente. Coll'acido nitrico diluito fornisce un composto nitrico cristallizzato. È solubile nella potassa ed ammoniaca. La potassa fusa la scinde in acido salicilico ed acetico.

Pare si formi anche direttamente per l'azione dell'amalgama di sodio sulla cumarina, per cui alcuni gli diedero il nome di idrocumarina, il qual nome però è più specialmente riservato all'anidride melilotica, che contiene H^2 d'idrogeno in più della cumarina.

Costituzione dell'acido idrocumarinico. — Esso deriva da due molecole di acido cumarico a cui si sono aggiunti due atomi d'idrogeno, per cui, ammettendo la formola di Fittig per l'acido cumarico, si darà all'acido idrocumarinico la formola seguente:



Così si spiega anche come sia tetratomico e bibasico, e come perdendo due molecole di acqua dia la sua anidride, la cui formola è:



Acido paracumarico, $C^9H^8O^3$. — Scoperto da Hlasiwetz nel 1865. È isomero all'acido cumarico, dal quale differisce principalmente perchè, fuso con potassa, si sdoppia in acido acetico e acido paraossibenzoico isomero all'acido salicilico. Fu ottenuto dall'aloe, nel quale sembra non preesista libero. L'aloe decomposto con la potassa in fusione produce acido paraossibenzoico, derivante dall'acido paracumarico, che vi si trova nell'aloe allo stato forse di glucoside.

Per prepararlo si sciolgono 500 grammi di aloe in un litro d'acqua calda e si aggiungono 20 grammi d'acido solforico diluito. Si protrae l'ebollizione per un'ora in cassula di porcellana, si estrae con etere, ed infine si fa cristallizzare varie volte dall'alcole bollente.

Cinque chil. d'aloe forniscono circa 50 gr. d'acido paracumarico. Si presenta in forma d'aghi cristallini, brillanti e friabili. Poco solubile nell'acqua, molto meglio nell'alcole e nell'etere. Fonde a 180°. La soluzione alcolica si colora in bruno scuro col cloruro ferrico. Non riduce i sali d'argento anche in soluzione alcalina, e non precipita i sali metallici. Bollito con acido nitrico, fornisce dell'acido picrico. Coll'amalgama di sodio prende due atomi d'idrogeno e cambiasi in un nuovo acido detto *idroparacumarico*.

Acido idroparacumarico, $C^9H^{10}O^3$. — È isomero cogli acidi melilotico (idrocumarico), floretico ed ossimesitilenico. Fu ottenuto da Malin facendo agire l'amalgama di sodio all'ebollizione colla soluzione acquosa di acido paracumarico.

Recentemente se ne fece la sintesi partendo dalle relazioni che esistono fra l'acido idrocinnamico e l'acido idroparacumarico; infatti l'acido idrocinnamico $C^9H^{10}O^2$ rappresentando l'acido *fenilpropionico*, basterà surrogare un atomo d'idrogeno con ossidrile nel nocciolo fenico per avere l'acido ossifenilpropionico identico coll'acido idroparacumarico. Si ottiene quest'acido dunque per le seguenti reazioni successive:

1° Trattamento dell'acido idrocinnamico con acido nitrico; si ottenne l'acido nitrofenilpropionico,

$$C^6H^4 < \begin{matrix} Az^2O^2 \\ C^3H^5O^2. \end{matrix}$$

2° L'acido nitrofenilpropionico, collo stagno e HCl fornisce l'acido ammidefenilpropionico,

$$C^6H^4 < \begin{matrix} Az^2H^2 \\ C^3H^5O^2. \end{matrix}$$

3° Il cloridrato dell'acido ammidefenilpropionico trattato coll'acido nitroso diede il cloruro diazofenilpropionico, $C^6H^4 < \begin{matrix} Az{=}Az{-}Cl \\ C^3H^5O^2. \end{matrix}$

4° Scaldando infine la soluzione acquosa di questo cloruro, formasi l'acido ossifenilpropionico (trovato identico coll'acido idroparacumarico di Malin), che si purifica scolorando la soluzione col carbone e decomponendo il sale di piombo coll'acido solfidrico. Si forma in virtù dell'equazione seguente:

Digitized by Google

$$C^6H^4<\begin{matrix}Az=Az-Cl\\C^3H^5O^2\end{matrix} + H^2O = Az^2 + HCl + \underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}OH\\C^3H^5O^2\end{matrix}}_{\text{ac. idroparacumarico.}}$$

È in forma di prismi fusibili a 125° e distilla senza alterazione. Coll'acido nitrico concentrato dà l'acido picrico.

È solubile in acqua calda, alcole ed etere. L'acqua bromata lo resinifica. Riduce le soluzioni alcaline di rame.

Forma varii sali, fra i quali i sali di bario = $(C^9H^6O^3)^2Ba$ e d'argento sono cristallini.

CUMARILICO ACIDO, $C^9H^6O^3$ (*chim. gen.*). — Bollendo la α bromocumarina con soluzione alcoliea di potassa, si ottiene il sale di un nuovo acido, che può essere separato coll'acido cloridrico (Perkin 1871).

Cristallizza in lunghi aghi dall'acqua bollente. Fonde a 192-193° e distilla con iscomposizione, mandando vapori soffocanti. Si scioglie bene nell'alcole, poco nell'acqua, cloroformio e solfuro di carbonio.

Può prepararsi anche dalla α clorocumarina.

Forma dei sali con gli alcali, coll'argento, piombo e ferro (Perkin 1871). È monobasico. La monobasicità dell'acido solfocopulato, che descriveremo più avanti, e la difficoltà di formare veri sali con l'acido cumarilico stesso, inducono ad ammettere per quest'acido la formola di costituzione seguente:

$$\begin{matrix}C^6H^3<\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\\|\\CH=CH\end{matrix}>CO,$$

ammettendo per la cumarina la formola

$$\begin{matrix}C^6H^4-O\\|\\CH=CH\end{matrix}>CO.$$

Acido bromocumarilico, $C^9H^5BrO^3$. — È preparato dalla *dibromocumarina* analogamente all'acido cumarilico.

Fonde a 250°. Solubile in alcole, poco nell'acqua. Con potassa caustica a 180° si scompone. È monobasico come il primo e forma varii sali.

Acido solfocumarilico, $C^9H^5O^3.SO^3H$. — Si tratta la cumarina con 5 parti di acido solforico fumante, per 2 ore. Col mezzo del carbonato di bario si prepara il sale baritico, che si separa poi per cristallizzazione e che fornisce l'acido libero per scomposizione con acido solforico. È monobasico e forma dei sali ben definiti cogli alcali e terre alcaline.

Acido disolfocumarilico, $C^9H^4O^3.(SO^3H)^2$. — Si mescola una parte di cumarina con 8 parti di acido solforico fumante e si scalda a 180°. Del resto si opera come per l'acido solfocumarilico.

Il sale di bario è quasi insolubile nell'acqua bollente. È un acido bibasico (Perkin 1871).

CUMARINA, $C^9H^6O^2$, (*chim. gen.*). — Sostanza cristallina contenuta nelle fave di Tonka (*coumarouna odorata*, leguminose). Guibourt pel primo la distinse dall'acido benzoico e cinnamico, coi quali prima era confusa.

Trovasi in molte piante, come, ad es., nell'*anthoxanthum odoratum*, nell'*angræcum flagrans*, nel *melilotus officinalis*, nell'*asperula odorata*, ecc. Con quest'ultima pianta i Tedeschi preparano, nel mese di maggio, una bevanda detta *maytrank*, la quale è molto piacevole. La cumarina produce in gran parte la fragranza del fieno fresco, e serve anche ad aromatizzare il tabacco. Fu rinvenuta nell'*orchis fusca* (Bley) e nella *datte*, secondo Kletzinsky.

La sua azione sul cervello sembra molto energica.

Per la sua preparazione si fa uso generalmente delle fave di Tonka. Queste, quando sono schiacciate, si fanno macerare con alcole a 36° B., ed il liquore alcolico si sottopone alla distillazione; si ha così un residuo sciropposo che col raffreddamento si rapprende in massa cristallina. Si scioglie questo residuo nell'acqua bollente e si scolora con carbone animale; per raffreddamento la cumarina si depone in bei cristalli bianchi.

Si prepara anche dal meliloto precipitando l'estratto etereo con ammoniaca a freddo.

Fu ottenuta sinteticamente da Perkin (1868), trattando il saliciluro di sodio con anidride acetica, nel modo seguente: si aggiunge l'anidride acetica al saliciluro di sodio, e quasi subito la soluzione vedesi colorire in giallo con grande elevamento di temperatura. Dopo qualche tempo di ebollizione, si tratta il prodotto con acqua, e così si separa un olio che colla distillazione fornisce acido acetico e idruro di salicile; ma giunta la temperatura a 290° distilla un corpo cristallino identico colla cumarina naturale.

Perkin spiega questa reazione complessa ammettendo due periodi: prima si forma *idruro d'acetilsalicile*, e nel secondo periodo questo composto perde una molecola d'acqua e trasformasi in cumarina:

$$1^\circ\quad \underbrace{C^6H^4\begin{cases}ONa\\CHO\end{cases}}_{\text{saliciluro di sodio}} + \begin{matrix}CH^3.CO\\CH^3.CO\end{matrix}>O = \begin{matrix}CH^3\\|\\CO.ONa\end{matrix} + \underbrace{C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\CHO\end{cases}}_{\text{idruro d'acetilsalicile.}}$$

Digitized by Google

$$2^{\circ}\quad C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\CHO\end{cases} - H^2O = \underbrace{C^6H^3\begin{cases}C^2H^3O\\CO.\end{cases}}_{\text{cumarina.}}$$

Vedremo, trattando della costituzione chimica della cumarina, come questo modo di vedere del Perkin non sia molto probabile, sebbene lo stesso chimico abbia ottenuto il composto intermedio, cioè l'*idruro d'acetilsalicile*.

La cumarina, quando è pura, si presenta in forma di cristalli prismatici rettangolari, incolori e duri. È poco solubile nell'acqua fredda, molto più nella bollente, solubile in alcole ed etere. Fonde a 67° e bolle a 291° senza scomporsi. Ha odore aromatico molto aggradevole ed un sapore bruciante come quello degli olii essenziali.

Gli acidi diluiti la sciolgono senza alterazione; l'acido solforico concentrato la carbonizza. L'acido nitrico prima la trasforma in cumarina mononitrica, ed infine in acido trinitrofenico. L'acido idroclorico tanto a caldo che a freddo non l'altera. L'ammoniaca gasosa o sciolta non vi ha azione. Messa in contatto, a dolce calore, con una soluzione di potassa, la cumarina si scioglie rapidamente, si colora in giallo, perde il suo odore, ed il liquido precipita la cumarina intatta per l'aggiunta di un acido; ma se la soluzione potassica è concentrata e bollente, allora la cumarina assorbe una molecola d'acqua e si tramuta in acido cumarico:

$$C^9H^6O^2 + H^2O = C^9H^8O^3.$$

Versata sopra potassa in fusione, si sdoppia in acido salicilico e acido acetico, reazione questa che fu punto di partenza per ottenere la cumarina artificiale da Perkin:

$$C^9H^6O^2 + 2KHO = C^2H^3KO^2 + C^7H^5KO^3.$$

Tutti i sali metallici sono senza azione sulla cumarina. Per l'azione del bromo e del cloro, vedi i derivati *clorurati* e *bromurati*.

Riscaldando la cumarina con una soluzione di pentacloruro d'antimonio nell'acido idroclorico, si ha svolgimento di bolle gasose, e per raffreddamento si depone una materia cristallina gialla, che è il *cloroantimoniuro di cumarina* di Delalande, la cui composizione non è bene stabilita, ma sembra un derivato clorurato della cumarina mescolato a cloruro d'antimonio.

Per l'azione dell'acido solforico fumante la cumarina fornisce gli acidi *solfo* e *disolfocumarilico*.

Col clorato di potassio e acido idroclorico non fornisce cloranile, come si può supporre.

La cumarina che esiste nel *melilotus officinalis* trovasi combinata coll'acido melilotico (idrocumarico). Questo composto è cristallizzato, fusibile a 147°. Ha gusto e odore aromatici. Solubile in alcole ed etere. La soluzione, trattata con ammoniaca, precipita la cumarina. Contiene $C^{19}H^{16}O^5$.

L'acido melilotico $C^9H^{10}O^3$ è omologo dell'acido salicilico e contiene H^2 in più dell'acido cumarico, quindi sapendo che la cumarina differisce dall'acido cumarico per H^2O in meno, ne viene che, aggiungendo H^2O+H^2 alla cumarina, dovrebbesi ottenere l'acido melilotico. Zwenger operò questa trasformazione facendo agire sulla cumarina l'amalgama di sodio a 40-50° in presenza di molt'acqua addizionata di un poco d'alcole per facilitare la soluzione. La reazione avviene nel modo seguente:

$$C^9H^6O^2 + H^2O + H^2 = C^9H^{10}O^3.$$

Lo stesso autore ammette che nella pianta (*melilotus officinalis*) la cumarina si trasformi prima in acido cumarico, e poi questo in acido melilotico o idrocumarico; diffatti nell'azione dell'amalgama di sodio sulla cumarina potè accertarsi della formazione dell'acido cumarico. È molto probabile che l'acido cumarico, in questa reazione, prenda origine sotto l'azione della soda che si va formando per la scomposizione dell'amalgama in contatto con l'acqua.

Secondo Swartz, nell'azione dell'amalgama di sodio sulla cumarina si formerebbe anche dell'acido salicilico.

Derivati nitrosostituiti. — Gettando a poco a poco la cumarina a freddo nell'acido nitrico fumante, vi si discioglie subito senza svolgere gas. Per l'aggiunta di grande quantità d'acqua si depone una materia fioccosa, che è la *nitrocumarina* $= C^9H^5(AzO^2)O^2$.

Si volatilizza senza scomporsi. Solubile nell'alcole bollente, dal quale cristallizza in aghi setacei. Colla potassa a freddo si colora in rosso ranciato. Coll'idrogeno nascente si trasforma in cumarammina:

$$C^9H^5AzO^2.O^2 + 3H^2 = 2H^2O + \underbrace{C^9H^5AzH^2.O^2}_{\text{cumarammina.}}$$

Sembra che la nitrocumarina trattata coll'ipoclorito di calcio dia origine alla cloropicrina.

La nitrocumarina sciolta nell'ammoniaca fornisce dei precipitati gialli sull'acetato di piombo e nitrato d'argento, sulla natura dei quali si è ancora incerti.

Derivati clorosostituiti e *bromosostituiti*. — La cumarina si combina direttamente al cloro e al bromo e può anche dare prodotti di sostituzione. Gli uni e gli altri furono studiati da Perkin e da Bœsecke.

Tanto col cloro quanto col bromo si hanno due serie isomeriche di derivati che si indicano con α e β.

Monoclorocumarina, $C^9H^5ClO^2$. — Esistono due modificazioni isomeriche.

Digitized by Google

α *Clorocumarina.* — Ottenuta trattando 1 parte di cumarina con 3 parti di percloruro di fosforo.

Cristallizza in aghi, solubili in acqua. Fonde a 123°. Si scompone cogli alcali a caldo. Fu ottenuta anche scomponendo il bicloruro di cumarina cogli alcali. A 200° si carbonizza.

β *Clorocumarina.* — Facendo bollire per poco tempo l'idruro di clorosalicile monosodico con anidride acetica e distillando, si ottiene la clorocumarina cristallizzata in aghi setacei, fusibili a 162°. Solubile in alcole ed etere, poco nell'acqua. Per ebollizione con la potassa, fornisce l'acido clorocumarico. Colla potassa fusa si sdoppia in acido clorosalicilico. La sua soluzione acquosa col cloruro di ferro si colora in giallo e non in violetto (Bæsecke, 1870).

Bicloruro di cumarina, $C^9H^6O^2.Cl^2$. — Ottenuto questo composto per l'azione del cloro sulla cumarina sciolta nel cloroformio. Per distillazione fornisce clorocumarina. Si scompone cogli alcali.

Tetraclorocumarina, $C^9H^2Cl^4O^2$. — Preparata per l'azione del gas cloro su una soluzione di cumarina nel tetracloruro di carbonio, in presenza d'iodo. Cristallizza, fonde a 145°. Solubile in alcole. Cogli alcali fornisce un nuovo acido non esaminato.

Anche il bromo forma una serie numerosa di derivati.

α *Bromocumarina*, $C^9H^5BrO^2$. — Si forma scaldando 2 parti di bromo e 1 parte di cumarina, in tubi chiusi, a 200°. Si ottiene più facilmente scomponendo il dibromuro di cumarina cogli alcali:

$$C^9H^6O^2.Br^2 + KHO = C^9H^5BrO^2 + KBr + H^2O.$$

Cristallizza dall'alcole in lunghi aghi. Bollita con potassa, sembra formi l'acido cumarilico (*vedi* CUMARILICO ACIDO). Fonde a 110°.

β *Bromocumarina.* — Preparata trattando l'idruro di bromosalicile monosodico con anidride acetica.

α *Dibromocumarina.* — Si forma scaldando in tubi chiusi 2 parti di bromo con 1 parte di cumarina sciolta nel solfuro di carbonio.

È mescolata a monobromocumarina. Fonde a 183° e distilla senza scomposizione. Dall'alcole bollente cristallizza in lunghi aghi. Bollita con potassa fornisce l'acido bibromocumarico.

β *Dibromocumarina.* — Trattando il sale di sodio dell'idruro di salicile dibromato con anidride acetica, si ottiene una dibromocumarina isomerica coll'antecedente. Poco solubile in alcole. Cristallizza in piccoli aghi, fonde a 176° e non è scomposta dagli alcali bollenti.

Bibromuro di cumarina, $C^9H^6O^2.Br^2$. — Basta mescolare 1 parte di bromo e 1 parte di cumarina, ambidue sciolti nel solfuro di carbonio, perchè coll'evaporazione di questo si ottenga una bella massa cristallina.

È isomerico questo composto coll'anidride dibromometilotica. Fonde a 100° scomponendosi. Si scioglie in alcole, e facendo bollire la soluzione o lasciandola alla luce solare si scompone.

Omologhi della cumarina. — Perkin collo stesso processo di sintesi della cumarina ha ottenuto due omologhi di questa, cioè la *cumarina butirrica* e la *cumarina valerica*.

Cumarina butirrica, $C^{11}H^{10}O^2$. — Si prepara in modo simile che per la cumarina, tranne che l'anidride butirrica agisce più lentamente.

Fonde a 71° e distilla a 297°. Poco solubile nell'acqua bollente. Ha odore di cumarina. La potassa vi agisce a caldo e la trasforma in *acido butirrocumarico* (*vedi*). Colla potassa fusa fornisce acido salicilico e butirrico.

Cumarina valerica, $C^{12}H^{12}O^2$. — Ottenuta trattando l'idruro di sodiosalicile coll'anidride valerica bollente. Si lava con etere e si precipita con acido idroclorico. Si depone in forma oleosa che poi si solidifica. Fonde a 54° e bolle a 301°. Colla potassa si comporta come la cumarina butirrica.

Il modo di formazione e la costituzione di questi due omologhi Perkin li spiega in un modo affatto simile che per la cumarina. Riguardo alla loro costituzione chimica, ciò che si dirà della cumarina potrà applicarsi senza restrizione anche a questi due corpi.

Idrocumarina, $C^9H^8O^2$. — Rappresenta l'anidride dell'acido melilotico o idrocumarico, e contiene H^2 in più della cumarina (*vedi* MELILOTICO ACIDO).

Costituzione dell'acido cumarico e della cumarina. — Abbiamo visto con quali equazioni Perkin spiega la formazione della cumarina. Dà all'acido cumarico la formola $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\C^2H^3O\end{matrix}\right.$ ed alla cumarina, $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO\\C^2H^3O\end{matrix}\right.$; cioè la cumarina deriverebbe dall'acido cumarico perdendo questo una molecola d'acqua; ma per formare quest'acqua, Perkin ammette che il gruppo benzinico perda un atomo di idrogeno.

A Fittig sembra molto improbabile che così facilmente possa levarsi dell'idrogeno al gruppo benzinico e poi con pari facilità possa venirgli restituito. Ammette questo chimico per l'acido cumarico e la cumarina una costituzione differente e più accettabile. Parte dall'analogia che c'è fra la formazione dell'acido cinnamico col metodo di Bertagnini e la formazione dell'acido cumarico:

$$\underbrace{C^6H^5.CHO}_{\text{aldeide benzoica}} + CH^3.COCl = \underbrace{C^6H^5.CH = CH - CO.OH}_{\text{acido cinnamico}} + HCl$$

Digitized by Google

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix}\right.}_{\text{aldeide salicilica}} + CH^3.COCl = \underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CH\end{matrix}}_{\text{acido cumarico.}} = CH - CO.OH + HCl$$

Così la reazione fra il salicilure di sodio e l'anidride acetica si compie secondo l'equazione seguente:

$$C^6H^4<\begin{matrix}ONa\\CHO\end{matrix} + \begin{matrix}CH^3.CO\\CH^3.CO\end{matrix}>O = C^6H^4<\begin{matrix}ONa\\CH\end{matrix} = CH - CO.OH + CH^3.CO.OH,$$

$$C^6H^4<\begin{matrix}ONa\\CH\end{matrix} = CH - COOH + CH^3.CO.OH = \underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CH\end{matrix}}_{\text{acido cumarico.}} = CH - CO.OH + CH^3.CO.ONa$$

L'acido cumarico così formato dà subito origine alla cumarina, che sarebbe l'anidride cumarica (1), come la glicolide è l'anidride dell'acido glicolico:

$$\underbrace{CH^2<\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{ac. glicolico}} - H^2O = \underbrace{\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}>O}_{\text{glicolide.}}$$

$$\underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CH\end{matrix} = CH - CO.OH}_{\text{ac. cumarico}} - H^2O = \underbrace{\begin{matrix}C^6H^4-O\\|\\CH=CH\end{matrix}>CO}_{\text{cumarina.}}$$

Se si dà all'acido cumarico la formola

$$C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CH=CH-CO.OH,\end{matrix}$$

allora all'acido melilotico (idrocumarico) spetta la formola $C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CH^2-CH^2-CO.OH\end{matrix}$, e così s'intende egualmente come l'acido melilotico dia l'idrocumarina perdendo una molecola d'acqua:

$$\underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CH^2-CH^2-CO.OH\end{matrix}}_{\text{acido idrocumarico}} - H^2O = \underbrace{\begin{matrix}C^6H^4-O\\|\\CH^2-CH^2\end{matrix}>CO}_{\text{idrocumarina.}}$$

Le formole di Fittig (2) spiegano benissimo le reazioni della cumarina e molte anche che non erano spiegabili colle formole di Perkin; così, per es., nel caso del *dibromuro di cumarina* avremmo la seguente formola: $\begin{matrix}C^6H^4-O\\|\\CH-CH\\|\quad|\\Br\quad Br\end{matrix}>CO$, e così dicasi del *dicloruro*.

Per la tetraclorocumarina s'avrebbe la formola

$$\begin{matrix}C^6Cl^4-O\\|\\CH=CH\end{matrix}>CO \text{ (3).}$$

Oltre a ciò, le formole di Fittig spiegano bene i rapporti di composizione fra l'acido *cinnamico* e *cumarico*, fra l'acido *idrocinnamico* e *idrocumarico*; così si avrebbe:

$$\underbrace{C^6H^5 - CH = CH - CO.OH}_{\text{acido cinnamico}} \qquad \underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CH\end{matrix} = CH - CO.OH}_{\text{ac. cumarico (ossicinnamico)}}$$

$$\underbrace{C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO.OH}_{\text{acido idrocinnamico}} \qquad \underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CH^2\end{matrix} - CH^2 - CO.OH}_{\text{ac. idrocumarico o melilotico (idrossicinnamico).}}$$

Perciò se l'acido cinnamico è acido *fenilacrilico*, l'acido cumarico sarebbe l'acido *ossifenilacrilico*, e così l'acido idrocumarico può considerarsi come acido *ossifenilpropionico*, se si ritiene l'acido idrocinnamico come acido *fenilpropionico*.

CUMENE, C^9H^{12} (sin. *Cumol*) (*chim. gen.*). —

(1) Perkin, dopo la critica di Fittig intorno alla cumarina, fece alcune osservazioni. Considerando egli 1° che la cumarina si forma nella pianta in presenza di acqua; 2° che colla potassa forma un composto, da cui è separata inalterata dall'acido nitrico; 3° che sciolta nella potassa concentrata e trattata con nitrato d'argento fornisce un composto giallo C^9H^6O,Ag^2O, e 4° che non dà origine ad un'ammide trattata con ammoniaca; ritiene non essere la cumarina un'anidride, come vuole Fittig (*Journal of the chem. Society*, 1869, pag. 192). (I. G.).

(2) Strecker aveva ammesso già prima di Fittig, che in questa reazione l'aldeide salicilica perde l'ossigeno non dell'ossidrile, ma del gruppo aldeidico. (I. G.).

(3) Perkin fa osservare che il bromo e il cloro dei derivati clorurati o bromurati della serie β deve essere considerato come combinato al gruppo fenico, perchè 1° possono essere preparati dall'idruro di bromosalicile; 2° il bromo non è scacciato dagli alcali. Invece il bromo nella serie dei composti α si trova unito agli altri atomi di carbonio, non fenici. (I. G.).

Digitized by Google

Della formola C^9H^{12} si conoscono oggigiorno molti idrocarburi aromatici compresi generalmente sotto il nome di *cumene*, perchè uno di essi venne preparato per iscomposizione dell'acido cuminico.

Distillando l'eugenato baritico, Church ottenne un carburo C^9H^{12} (1), che sembra identico col cumene dell'acido cuminico; egualmente l'ottenne Gerhardt per iscomposizione del forone col mezzo del cloruro di zinco o dell'anidride fosforica.

Già molti anni prima si ricavò dall'acetone un carburo C^9H^{12}, che si disse mesitilene perchè allora l'acetone si considerava come alcole *mesitico*. Distillando le resine del *pinus maritima*, Pelletier e Walter prepararono un carburo C^9H^{12}, che chiamarono *retinile*, e riconosciuto in seguito identico al *pseudocumene*.

Riguardo al cumene tratto dal catrame di carbon fossile, si considerò per lungo tempo come tale la parte che bolliva a 140°; sino a che Beilstein ammise che questo liquido si componeva di *xilene*, e di una porzione bollente a 165°, la quale doveva considerarsi come *cumene*. Fittig finalmente, dopo lavori importanti, sembra abbia potuto stabilire che il cumene del carbon fossile sia una miscela di due isomeri, cioè *mesitilene* e *pseudocumene*. Anche per l'azione del cloruro di zinco sulla canfora si forma un composto C^9H^{12}, riconosciuto da Fittig identico col mesitilene. Finalmente colla sintesi diretta si ottennero altri due o tre carburi della stessa formola C^9H^{12}, come vedremo più avanti.

La costituzione chimica di tutti questi idrocarburi, preparati in modi sì differenti, non è peranco bene stabilita; ci limiteremo a dare un quadro di quelli che sono stati meglio studiati sino al presente, e di essi soltanto ci occuperemo brevemente.

		Punto d'ebollizione
Isopropilbenzina (cumene dell'acido cuminico) .	$C^6H^5.CH<^{CH^3}_{CH^3}$...	151-153° (E. Kopp)
Propilbenzina	$C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^3$	157°,5 (Fittig)
Paraetilmetilbenzina (etiltoluene)	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2.CH^3\end{cases}$....	159-160° (Fittig e E. Kopp)
Trimetilbenzina α (pseudocumene)	$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$.....	165-166° (E. Kopp)
Trimetilbenzina β (mesitilene).	$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$.....	163° (Fittig e Graebe)

La isomeria delle trimetilbenzine si spiega ammettendo che i metili occupino posti relativamente differenti nella benzina.

Cumene dell'acido cuminico. — Scoperto da Gerhardt e Cahours (1840). I cuminati alcalini e terrosi ad alta temperatura forniscono questo carburo. Il metodo di preparazione più conveniente è il seguente: si mescola 1 p. di acido cuminico con 4 p. di barite, e si riscalda in una storlina a piccole porzioni per volta (circa 8 a 10 gr.). La reazione si compie secondo l'equazione:

$$\underbrace{(C^{10}H^{11}O^2)^2Ba}_{\text{cuminato baritico}} + BaH^2O^2 = 2(BaCO^3) + \underbrace{2C^9H^{12}}_{\text{cumene.}}$$

Alcuni, forse senza gran vantaggio, hanno sostituito la calce alla barite.

Il cumene così ottenuto è un liquido incoloro, meno denso dell'acqua, di odore piacevole. Bolle a 151-153°. Densità di vapore = 3.96 rapporto all'aria. È insolubile nell'acqua, molto solubile in alcole ed etere. Scioglie bene le materie grasse.

Coll'acido solforico si trasforma in acido solfocumenico.

Trattato coll'acido nitrico a caldo genera il nitrocumene; se però l'ebollizione è prolungata, si trasforma in acido nitrobenzoico. Ossidato coll'acido cromico, fornisce acido benzoico. Con una miscela di acido nitrico e solforico passa allo stato di dinitrocumene.

Azione del bromo. — Il cumene è attaccato dal bromo a freddo con formazione di *monobromocumene*, $C^9H^{11}Br$, liquido bollente a 218-220°, di densità = 1.32. Il monobromocumene non è scomposto dalla potassa, e per l'azione del bicromato potassico fornisce l'acido bromodracilico fusibile a 249-251°.

Se si adopera un eccesso di bromo a freddo, allora si forma un derivato bromato, $C^9H^7Br^5$, cristallizzato, fusibile a 100°, e che perde il bromo per protratta ebollizione con potassa caustica.

Quando poi l'azione del bromo si compie a caldo, vi ha formazione di acido bibromobenzoico.

Derivati nitrosostituiti. — Si conoscono tre derivati nitrici di questo cumene:

(1) Jacobsen distillando l'eugenato di bario puro con quattro volte il suo peso di calce non ottenne cumene, ma solamente acido eugenico. (I. G.).

Digitized by Google

Mononitrocumene, $C^9H^{11}.AzO^2$. — Sciogliendo il cumene nell'acido nitrico fumante e aggiungendo dell'acqua alla soluzione, si separa un olio denso, giallastro, che è nitrocumene. Coll'idrogeno nascente fornisce la *cumidina* (Cahours).

Dinitrocumene, $C^9H^{10}.(AzO^2)^2$. — Per ottenerlo fa d'uopo agire sul cumene con una miscela d'acido nitrico fumante e d'acido solforico di Nordhausen. Cristallizza in lamine ed è solubile nei liquidi alcalini. Coll'idrogeno nascente genera la *nitrocumidina* (Cahours).

Trinitrocumene, $C^9H^9.(AzO^2)^3$. — Colla mescolanza degli acidi nitrico e solforico fumanti, Fittig ottenne questo derivato trinitrico, cristallizzato in aghi fusibili a 109°.

Acido solfocumenico, $C^6H^4.SO^3H.C^3H^7$. — Preparasi trattando a freddo 1 p. di cumene con 2 p. di acido solforico fumante. Per saturazione del liquido con carbonato baritico ottiensi il sale di bario $(C^9H^{11}SO^3)^2Ba$ in cristalli splendenti, solubili in alcole ed etere. L'acido libero cristallizza nel vuoto in pagliette deliquescenti, la cui dissoluzione acquosa si scompone a 170°.

Forma dei sali in gran parte solubili.

Il sale di magnesio, $(C^9H^{11}SO^3)^2Mg+7H^2O$, è solubile in 3 p. d'acqua.

Il sale di calcio, $(C^9H^{11}SO^3)^2Ca+2H^2O$, è solubilissimo.

Il sale d'argento cristallizza in aghi, senz'acqua di cristallizzazione.

Derivati ammidati. *Vedi* CUMIDINA.

Azoderivati. — Werigo (1864) ha osservato che il nitrocumene trattato con amalgama di sodio fornisce un corpo cristallino, rossastro, che probabilmente è l'azocumene, $\begin{matrix} C^6H^4.C^3H^7.Az \\ \| \\ C^6H^4.C^3H^7.Az \end{matrix}$.

Costituzione chimica. — Si è visto che questo cumene per gli agenti ossidanti fornisce solamente acido benzoico, per cui si deve ammettere in esso una sola catena laterale. Da pochissimo tempo si credeva, e molti anche oggigiorno, che fosse da considerarsi come *propilbenzina*, $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^3$; Fittig però ha dimostrato che la vera propilbenzina ottenuta sinteticamente ha proprietà alquanto differenti, e ritiene essere il cumene dell'acido cuminico, l'*isopropilbenzina*, $C^6H^5.CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$. Lo stesso chimico fece esperienze affine di ottenere l'isopropilbenzina per l'azione del sodio su una mescolanza di monobromobenzina e ioduro d'isopropile, ma in questa reazione si forma soltanto il difenile, mentre l'ioduro d'isopropile non resta attaccato.

Propilbenzina, $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^3$. — Preparata da Fittig e König (1860), per l'azione del sodio su una mescolanza di benzina monobromata e di bromuro di propile:

$$C^6H^5.Br+C^3H^7.Br+Na^2=2(NaBr)+C^6H^5.C^3H^7.$$

È un liquido bollente a 157°-157°,5, che ossidato con acido cromico fornisce acido benzoico.

Si conosce un derivato bromurato, $C^9H^8Br^4$ in forma sciropposa.

I derivati nitrici sono egualmente sciropposi e poco studiati.

Questo carburo si scioglie nell'acido solforico fumante e forma l'acido *propilfenilsolforico* $C^6H^4\begin{cases}SO^3H\\C^3H^7,\end{cases}$ il quale genera dei sali solubili e cristallini. Il sale di calcio è $(C^9H^{11}SO^3)^2Ca+H^2O$.

Paraetilmetilbenzina, $C^6H^4.CH^3.C^2H^5$ (sin. *etiltoluol*). — Preparato da Fittig e Glinzer trattando il *parabromotoluene* e il bromuro d'etile, in soluzione eterea, col sodio:

$$C^6H^4Br.CH^3. + C^2H^5Br + Na^2 = 2(NaBr) + C^6H^4.CH^3.C^2H^5.$$

È un liquido che bolle a 159°, e per ossidazione col bicromato di potassio e acido solforico fornisce acido teraftalico.

Si scioglie facilmente nell'acido nitrico trasformandosi in un composto oleoso, scomponibile colla distillazione e che sembra essere il *dinitroetiltoluol*, $C^9H^{10}(NO^2)^2$. Si ottiene il derivato trinitrico se si fa bollire il carburo con acido nitrico e solforico: è cristallizzato e fonde a 92° (Fittig e Glinzer). Con un miscuglio di acido solforico fumante e ordinario dà origine ad un acido solfocopulato, $C^6H^3\begin{cases}SO^3H\\CH^3\\C^2H^5,\end{cases}$ il cui sale di bario è pochissimo solubile nell'acqua.

Trimetilbenzina α (sin. *pseudocumene*, *isocumene* di Warren de la Rue, ecc.). — In piccola quantità trovasi nel cumene tratto dal catrame di carbon fossile. Fittig ed Ernst (1867) ne fecero la sintesi per l'azione del sodio sull'isoxilene monobromato e l'ioduro di metile; due anni dopo, lo stesso Fittig, in unione a Jannasch, preparava la trimetilbenzina surrogando un terzo metile nel metiltoluene. In questi due casi, sì partendo dall'isoxilene come dal metiltoluene, si ebbe la stessa trimetilbenzina o pseudocumene.

Ecco l'equazione generatrice:

$$C^6H^3Br\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} + CH^3I + Na^2 = INa + BrNa + C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3.\end{cases}$$

Digitized by Google

È un liquido che bolle a 166°, di odore spiacevole. Insolubile nell'acqua, solubile in alcole ed etere.

Derivati bromurati. — Si conoscono tre derivati bromurati:

Bromopseudocumene, $C^9H^{11}Br$. — Si forma per l'azione diretta del bromo. Si presenta in cristalli fusibili a 73°.

Dibromopseudocumene, $C^9H^{10}Br^2$. — È liquido, poco studiato. Ottenuto da Fittig come prodotto intermedio nella preparazione del mono e tribromopseudocumene.

Tribromopseudocumene, $C^9H^9Br^3$. — Si forma per un eccesso di bromo sul pseudocumene. Cristallizza dall'alcole in aghi aciculari fusibili a 225° (Fittig).

Derivati nitrosostituiti. — *Nitropseudocumene*, $C^9H^{11}.AzO^2$. — Ottenuto per l'azione dell'acido nitrico diluito sul pseudocumene. Cristallizza in prismi gialli, fusibili a 71°. Bolle a 265°.

Collo stagno e l'acido cloridrico fornisce la cumidina (o un isomero). Ossidato con acido cromico, dà degli aghi gialli, fusibili a 195°, solubili nell'acqua bollente e nell'alcole, che costituiscono l'acido *paranitroxililico* $C^9H^9AzO^2.O^2$. (Schaper).

Dinitropseudocumene, $C^9H^{10}.(AzO^2)^2$. — Non fu ottenuto puro, ma sembra liquido.

Trinitropseudocumene, $C^9H^9.(AzO^2)^3$. — Si forma facilmente per l'azione di una mescolanza d'acido nitrico e solforico. Cristallizza dall'alcole bollente in aghi fusibili a 185°.

Bromodinitropseudocumene, $C^9H^9.(AzO^2)^2Br$. — Si genera trattando il bromopseudocumene cristallizzato con acido nitrico fumante. Insolubile nell'alcole freddo, poco nel bollente, da cui cristallizza in aghi. Fonde a 214-215°.

Ammidenitropseudocumene, $C^9H^{10}.AzO^2.AzH^2$. — Si forma per trattamento del derivato trinitrico, in soluzione alcalina, con solfidrato ammonico. È fortemente basico; cristallizza in prismi gialli, solubili in alcole e acqua. Fonde a 187°. Forma un solfato, $(C^9H^{10}.AzO^2.AzH^2)^2H^2SO^4 + H^2O$, insolubile e cristallizzato in tavole.

Acido solfopseudocumenico, $C^6H^2.SO^3H.(CH^3)^3$. — Fu preparato da varii chimici col pseudocumene proveniente da varie origini, e così Fittig ed Ernst dal metilisoxilene, Beilstein, Kögler e Jacobsen dal catrame di carbon fossile, Gerhardt e Cahours dal retinile di Pelletier e Walter, Warren de la Rue e Müller da un carburo C^9H^{12} rinvenuto nei petrolii di Burmah.

Per prepararlo si discioglie il pseudocumene in una mescolanza di acido solforico fumante e ordinario, si precipita con carbonato baritico, e dal sale baritico ottenuto cristallizzato si ha l'acido libero. È alterabile, e per distillazione si scinde in acido solforico e pseudocumene.

Il sale di bario, $(C^9H^{11}SO^3)^2Ba + H^2O$, è bianco, granuloso, poco solubile nell'acqua. Perde l'acqua di cristallizzazione a 180°. Gli altri sali di quest'acido sono solubilissimi.

Se si sottopone il sale di sodio all'azione del percloruro di fosforo, si ottiene il cloruro dell'acido pseudosolfocumenico, $C^9H^{11}SO^2,Cl$, il quale poi per l'azione dello zinco e acido cloridrico fornisce il mercaptano cumenico o solfidrato di pseudocumol, $C^9H^{11}.SH$, solido, che cristallizza dall'alcole. Fonde a 86-87° e bolle a 235°.

Per l'azione dell'acido solforico fumante sul pseudocumene, oltre all'acido solfocopulato sopra descritto, si forma anche una materia solida, insolubile in acqua, alcole, etere e benzina, e che sembra essere un composto corrispondente alla solfobenzide, cioè la *solfopseudocumide*.

Prodotti di ossidazione. — Il pseudocumene è facilmente attaccato dall'acido nitrico e dà origine ad una miscela di due acidi monobasici e di uno bibasico. I primi sono: l'acido xilico, $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CO.OH\end{cases}$, fusibile a 126°, e l'acido paraxilico, isomero, fusibile a 165°; l'acido bibasico è il xilidico, $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, fusibile a 283°. Già Schaper, Beilstein e Kögler avevano ottenuto gli acidi xilico e paraxilico dal cumene di carbon fossile, anzi sembra che questi chimici abbiano ottenuto anche l'acido $C^6H^3\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, ma non fu analizzato. L'acido xilico preparato da Beilstein sembra identico con quello ottenuto dal Kekulé per l'azione del sodio e acido carbonico sul xilene.

Costituzione. — Il pseudocumene, come abbiamo visto, è una trimetilbenzina che può ottenersi tanto dall'isoxilene come dal metiltoluene. I metili nell'isoxilene occupano i posti 1, 3 della benzina, e nel metiltoluene, 1, 4; per cui in questa trimetilbenzina è facile scorgere che i tre metili dovranno occupare i posti 1, 3, 4; come è indicato chiaramente dalla formola seguente:

$$C^6.H.H.CH^3.CH^3.H.CH^3 \text{ (Fittig, 1870).}$$

Trimetilbenzina β (mesitilene). — Ottenuta primamente da Kane distillando l'acetone con acido solforico, fu poi trovata anche nel catrame di carbon fossile e fra i prodotti di scomposizione della canfora col cloruro di zinco.

Se ne farà la storia chimica in un articolo speciale sotto il nome di MESITILENE.

Solo è bene osservare come l'isomeria fra il me-

Digitized by Google

sitilene ed il pseudocumene si spieghi ammettendo che nel mesitilene i tre *metili* siano alternativamente separati da un atomo d'idrogeno, ossia, come si dice, *equidistanti*, per cui gli si dà la formola:

$$C^6H.CH^3.H.CH^3.H.CH^3,$$

dalla quale si scorge che i metili occupano i posti 1, 3, 5 della benzina.

Cumene del carbon fossile. — Intorno al cumene del catrame di carbon fossile, abbiamo visto più sopra, che dopo i lavori di Fittig si ritiene essere una mescolanza di pseudocumene e di mesitilene; ad esso quindi si riferisce ciò che fu detto di questi due carburi. Si aggiungano solamente le seguenti notizie.

Il Berthelot, dirigendo attraverso un tubo scaldato al rosso il detto cumene bollente a 160-165° e purificato con acido solforico, lo scompose completamente, ed ebbe i seguenti carburi:

Benzina,
Toluene,
Xilene,
Cumene inalterato,
Naftalina,
Antracene,
Crisene e benzeritrene.

Sembra che col potassio formi un composto $C^9H^{12}K^2$ (?) (Berthelot), la cui esistenza è molto dubbia.

Secondo Riche e Bérard, per l'azione del bromo fornisce il derivato $C^9H^3Br^3$ cristallizzato; se si fanno agire solo due molecole di bromo, si ha un olio $C^9H^{10}Br^2$, che trattato coll'acido nitrico genera dei cristalli della composizione $C^9H^8(AzO^2)^2Br^2$.

I derivati nitrici ottenuti da Ritthausen col cumene del carbon fossile bollente a 139-140° sono da riferirsi al xilene.

Cumene dal forone. — Fu ottenuto per l'azione dell'anidride fosforica sul forone:

$$\underbrace{C^9H^{14}O}_{\text{forone.}} = H^2O + C^9H^{12}$$

È liquido bollente a 152°. Alcuni lo considerano identico col cumene dell'acido cuminico (Kekulé). Osservando però che il forone fu ottenuto anche dall'acetone (Fittig), è probabile che il cumene del forone sia identico col mesitilene. Tuttavia Fittig per l'azione del cloro ottenne un composto $C^9H^{12}Cl^6$, mentre il mesitilene dà dei cristalli di tricloromesitilene $C^9H^9Cl^3$.

Jacobsen ha preparato gli acidi solfocopulati dei cumeni provenienti dai due foroni, e li trovò identici. L'acido libero $C^9H^{11}SO^3H$ cristallizza in cubi. I solfocumenati di bario, calcio e stronzio sono solubilissimi. Dopo tutto ciò però non si è ancor certi se i cumeni dei due foroni siano identici e quale sia la loro costituzione (1).

Per ultimo diremo, che un carburo C^9H^{12} fu ottenuto distillando il canfrene $C^9H^{14}O$ di Schwanert con anidride fosforica. Bolle da 170-175°. Anche di questo cumene non si conosce la costituzione chimica.

CUMIDINA, $C^9H^{13}Az = C^9H^{11}AzH^2$ (*chim. gen.*). — Quest'alcali organico si ottiene riducendo il nitrocumene coll'acido solfidrico o coll'acido acetico ed il ferro.

Si opera nel modo seguente: si satura una soluzione alcolica di nitrocumene prima con gas ammoniaco e poi con acido solfidrico. Il liquore, lasciato a se stesso qualche giorno, depone del solfo e perde l'odore d'acido solfidrico. Lo si sottomette di nuovo all'azione dell'acido solfidrico e dell'ammoniaca e poi si distilla. Ripetendo queste operazioni più volte, tutto il nitrocumene è trasformato in cumidina.

Evaporando allora il liquido e riprendendo il residuo con acido cloridrico, si forma del cloridrato di cumidina, che cristallizza per la concentrazione. Questo sale, distillato con potassa, fornisce la cumidina.

Per purificare questa base, Nicholson consiglia di combinarla con acido ossalico e scolorare l'ossalato con carbone animale. Si cristallizza poi questo sale dall'alcole bollente, per raffreddamento. In seguito si scompone l'ossalato con potassa e si rettifica la base sul cloruro di calcio.

Alcuni autori, invece di ripetere il trattamento con acido solfidrico e ammoniaca, trovano più conveniente operare nel modo che segue:

Si scioglie il nitrocumene nell'alcole e si mette questa soluzione in un pallone che comunica con un refrigerante di Liebig per far ricadere i vapori; contemporaneamente si fa arrivare nel pallone una corrente di acido solfidrico e d'ammoniaca. Quando il liquido è saturo di solfidrato d'ammonio, si scalda continuando la corrente dei gas sino a che il liquido, filtrato e sottomesso al medesimo trattamento, non deponga più solfo.

Quando la riduzione del nitrocumene è completa, si scaccia l'alcole e il solfidrato d'ammonio col calore, si scioglie il residuo nell'acido cloridrico, si filtra per separare il solfo, ed infine si fa evaporare sino a che cristallizzi il cloridrato per raffreddamento. Asciugati bene i cristalli fra carta, si sciolgono in acqua bollente con successiva aggiunta di potassa; la cumidina viene alla superficie in forma di materia oleosa, che poi si purifica come fu detto più sopra.

Questo sembra essere un metodo più utile e ra-

(1) Baeyer ha preparato il forone puro e cristallizzato, il quale, secondo questo chimico, non fornisce cumene. (I. G.).

Digitized by Google

pido. L'equazione di sua formazione sarebbe la seguente:

$$C^9H^{11}.AzO^2 + H^6 = 2H^2O + C^9H^{11}.AzH^3.$$

La cumidina si forma anche per iscomposizione dell'*acido ammidecuminico* per l'influenza degli alcali e del calore; la reazione avviene nel modo seguente:

$$C^{10}H^{10}O\left\{\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}\right. = CO^2 + C^9H^{11}.AzH^3.$$

La cumidina è un liquido oleoso, incoloro o appena giallastro, di sapore bruciante. Con una miscela di ghiaccio e sale puossi avere in cristalli tabulari, che si liquefanno poi a temperatura non molto alta. Il suo peso specifico è $=0,953$. Bolle a 225° sotto la pressione di $0,761^{mm}$.

È solubile molto nell'alcole, etere, alcole metilico, solfuro di carbonio e olii grassi. L'acqua la scioglie pochissimo. Non agisce sulle carte reattive. Brucia con fiamma fuliginosa.

Abbandonata all'aria, si trasforma in una massa bruna. Trattata con clorato di potassio e acido cloridrico, si converte in una massa viscosa, che pare contenga del *triclorofenolo* e del *cloranile*.

L'acido nitrico concentrato discioglie la cumidina producendo un liquido porporino, dal quale l'acqua precipita una materia fioccosa di natura acida. Per l'azione del cloruro di carbonile $C\overset{O}{O}Cl^2$ si trasforma in una materia cristallina, solubile in alcole, che da alcuni è ritenuta come dicumenil-carbammide,

$$C\overset{O}{O}.(C^9H^{11})^2.H^2Az^2, \text{ ossia } \begin{matrix}C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\AzH\end{matrix}\right.\\C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH\\C^3H^7\end{matrix}\right.\end{matrix}>CO.$$

Un composto d'identica natura si ottiene quando si aggiunga dell'acqua ad una soluzione di cumidina nel solfuro di carbonio, nel qual caso precipitasi un corpo oleoso, che puossi aver cristallizzato dall'alcole.

Questo composto sarebbe *dicumenilsolfocarbammide*, $CS.(C^9H^{11})^2.H^2Az^2$, ossia $\begin{matrix}C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\AzH\end{matrix}\right.\\C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH\\C^3H^7\end{matrix}\right.\end{matrix}>CS.$

La cumidina trattata col cianato di fenile fornisce una materia solida che sembra essere *fenil-cumenil-urea*, $CO\left\{\begin{matrix}Az.C^6H^5.C^9H^{11}\\AzH^2\end{matrix}\right.$.

Il cianogeno trasforma la cumidina in *cianocumidina*. Colora il legno di pino come la toluidina e l'anilina, ma però non dà alcuna reazione coll'ipoclorito di calcio.

La cumidina è omologa dell'anilina ed isomerica colla parvolina $C^9H^{13}Az$ della serie pirridinica. Avendo ammesso che il cumene dell'acido cuminico sia *isopropilbenzina*, ne viene che la formola di struttura della cumidina dev'essere la seguente:

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\\AzH^2\end{matrix}\right.$, isomera quindi della cumenilammina che proverrebbe dall'alcole cumenico $C^9H^{12}O$ ancora incognito.

Abbiamo detto in Cumene che di questo carburo esistono moltissimi isomeri, per cui s'intende anche come possano esistere moltissime cumidine isomeriche. Sino ad ora però non si conoscono con certezza che due di questi isomeri, cioè la *pseudocumidina* (vedi pag. seg.), alla quale, come derivante dal pseudocumene o trimetilbenzina, spetta la formola seguente: $C^6H^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\AzH^2\end{matrix}\right.$, e la *mesidina* o *ammidemesitilene*; ma di questa vedi art. Mesitilene.

Sali di cumidina. — La cumidina forma una serie di sali in gran parte cristallizzati, molto solubili nell'alcole e nell'acqua.

Sono scomposti dalla potassa. Hanno quasi sempre reazione acida. Non contengono mai acqua di cristallizzazione.

Cloroplatinato di cumidina, $(C^9H^{13}Az.HCl)^2PtCl^4$. — È in forma di lunghi aghi gialli. Si purifica lavandolo con acqua calda. Scaldato a 100°, imbrunisce senza però scomporsi. Si scioglie nell'alcole, ma dopo poco tempo si depone in forma oleosa, che per l'evaporazione dell'alcole si concentra in massa cristallina.

Cloridrato di cumidina, $C^9H^{13}Az.HCl$. — Cristallizza in prismi incolori. Fonde e può essere sublimato; a 100° non si altera. Combinandosi l'acido cloridrico colla cumidina, si sviluppa molto calore.

Il *nitrato*, $C^9H^{13}Az,HAzO^3$, è un sale solubile in acqua e alcole, che si ottiene in aghi incolori sciogliendo la cumidina nell'acido nitrico diluito.

Si conoscono due *ossalati* di cumidina, difficilmente separabili l'uno dall'altro. Distillando questa miscela, si ottiene, secondo Nicholson, dell'*ossicumidina*, e secondo Gerhardt, della *cumenilossammide*.

Il *solfato di cumidina*, $(C^9H^{13}Az)^2,H^2SO^4$, forma una massa cristallina solubile in alcole e acqua.

La cumidina poi precipita col solfato di rame, col cloruro e cianuro di mercurio, e col nitrato di argento (1).

(1) Recentemente (1871) Hoffmann e Martius hanno preparato la *dimetilcumidina* e la *dimetilcimidina*, ma non le hanno ancora completamente esaminate. (I. G.)

Digitized by Google

Derivati brome e nitrosostituiti.

Tribromocumidina, $C^9H^{10}Br^3Az$. — Sembra formarsi quando il bromo agisce sulla cumidina, nel qual caso vi ha sviluppo di molto calore. È un corpo solido, insolubile nell'acqua, solubile in alcole ed etere, cristallizzabile in aghi bianchi.

Nitrocumidina, $C^9H^{12}(AzO^2)Az$. — Si genera per riduzione del binitrocumene con solfidrato d'ammoniaca.

Si presenta in iscaglie cristalline gialle. Fusibile al di sopra di 100°. Insolubile nell'acqua, ma si scioglie bene nell'alcole e nell'etere. Colla distillazione in parte si scompone. Ha debole reazione alcalina, ma però neutralizza completamente gli acidi.

Il cloruro di benzoile vi agisce alla temperatura di 50 a 60° e dà luogo ad un'azione violenta; si sviluppa dell'acido cloridrico e si forma della benzoilnitrocumidina, $C^9H^{10}.AzO^2.C^7H^5O.AzH$. I cloruri di cuminile e di cinnamile danno prodotti analoghi.

La nitrocumidina trattata col bromo fornisce un prodotto di sostituzione cristallizzabile, che non possiede proprietà basiche.

Forma varii sali, fra i quali il *cloroplatinato*, $(C^9H^{10}[AzO^2]H^2Az,HCl)^2PtCl^4$, che cristallizza in aghi gialli, molto alterabili.

Il *solfato*, $C^9H^{10}(AzO^2)H^2Az,H^2SO^4+H^2O$, si depone in lunghi prismi, facili a polverizzarsi. Si conosce anche il cloridrato e l'ossalato.

Cianocumidina, $C^9H^{13}Az.CAz$. — Ottenuto questo composto da Hoffmann. Si depone in lunghi aghi allorquando si dirige una corrente di cianogeno in una soluzione alcolica di cumidina ed abbandonando il liquido a sè qualche giorno. Si purifica cristallizzandola dall'alcole.

Pseudocumidina, $C^6H^2\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\\AzH^2\end{cases}$. — Si hanno poche notizie intorno questo derivato del pseudocumene. Ottenuto da Schaeper riducendo il nitropseudocumene con stagno e acido cloridrico. Si depone dalla soluzione acquosa bollente, in lunghi aghi, fusibili a 60°. Forma dei sali, fra i quali il *cloridrato*, *solfato* e *ossalato* cristallizzano molto bene. Si conosce anche un sale doppio col cloruro stannoso, cioè:

$$C^9H^{13}Az.HCl,SnCl^2.$$

Diammidecumene, $C^9H^{10}(AzH^2)^2$ (sin. *diammidecumol*). — Trattando il dinitrocumene con ferro e acido acetico, si ottiene il diammidecumene; base cristallizzabile, e fusibile a 47° (Hoffmann, 1862).

CUMIDINICO ACIDO, $C^{10}H^{10}O^4$ (*chim. gen.*). — Quest'acido si forma accanto all'acido cumilico per l'ossidazione del durol coll'acido nitrico allungato. È bibasico ed omologo all'acido ftalico. La sua formola è $C^6H^2\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CO.OH\\CO.OH.\end{cases}$

L'acido cumidinico è poco solubile nell'acqua fredda e nella bollente; pochissimo nell'etere e benzina; più solubile in alcole. Cristallizza in lunghi prismi evaporando la sua soluzione sotto l'acido solforico. Si sublima, senza fondere, in piccole tavole splendenti.

Il *cumidinato di calcio*, $C^{10}H^8CaO^4+2H^2O$, cristallizza in piccoli prismi splendenti, non è alterabile all'aria, e può essere scaldato a 200° senza che imbrunisca.

Il *sale di bario*, $C^{10}H^8BaO^4+2H^2O$, cristallizza dalla soluzione acquosa molto facilmente.

Quest'acido fu scoperto da Jannasch (1871).

CUMILAMMINE (sin. *Cimilammine*, *Cumentilammine*) (*chim. gen.*). — Parallelamente all'alcole benzoico, anche l'alcole cuminico produce tre ammine, che si ottengono per l'azione del cloruro di cumile sull'ammoniaca. Furono preparate da A. Rossi nel 1860.

Fatta miscela di 10 parti di soluzione alcolica di ammoniaca con 1 parte di cloruro di cumile, si scalda entro tubo chiuso a bagno maria; dopo nove ore di calore la reazione è terminata. Separata la tricumilammina colla filtrazione, si purifica sciogliendola nell'alcole assoluto, coll'evaporazione del quale si depone cristallizzata. La dicumilammina e la monocumilammina restano allo stato di cloridrato nel liquido alcolico primitivo, il quale vuol essere evaporato.

Trattando il residuo dell'evaporazione con acqua (prima però è meglio con un poco d'etere, affine di separare la tricumilammina che vi è rimasta mescolata) bollente, si ottiene il cloridrato di dicumilammina cristallizzato per raffreddamento; coll'evaporazione poi del liquido restante si ha il cloridrato di monocumilammina. Si purificano questi due cloridrati a mezzo dell'alcole. Dai due sali si ottengono gli alcaloidi liberi, trattando le loro soluzioni con ammoniaca ed agitando il liquido con etere, che scioglie l'alcali divenuto libero.

La monocumilammina fu preparata recentemente trattando una soluzione alcolica di tiocuminammide con zinco e acido idroclorico. Si ha svolgimento di acido solfidrico per la seguente reazione (Czumpelik, 1870):

$$\underbrace{C^{10}H^{13}Az_2S}_{\text{tiocuminammide}} + 4H = \underbrace{C^{10}H^{15}Az}_{\text{cumilammina.}} + H^2S$$

Proprietà. — *Monocumilammina*, $C^{10}H^{15}Az$. È isomera colla cimidina e colla dietilanilina di Hoffmann, isomeria questa spiegabile colle formole:

$$\underbrace{(C^6H^4.C^3H^7.CH^2)H^2Az}_{\text{monocumilammina}} \quad — \quad \underbrace{C^6H^3.AzH^2.CH^3.C^3H^7}_{\text{cimidina}} \quad — \quad \underbrace{C^6H^5.Az(C^2H^5.C^2H^5)}_{\text{dietilanilina.}}$$

Ha aspetto di liquido oleoso, limpido, di odore aromatico pungente.

In una miscela di sale e ghiaccio non si solidifica. Insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole ed etere. Attira facilmente l'anidride carbonica dell'aria, trasformandosi in una massa bianca, solida, cristallina, solubile in acqua e alcole, e che, secondo alcuni autori, sarebbe il *cumilcarbammato di cumilammonio*, composto omologo al fenilcarbammato di fenilammonio:

$$\underbrace{CO\begin{cases}AzH.C^{10}H^{13}\\O.AzH^3C^{10}H^{13}\end{cases}}_{\text{cumilcarbammato}} — \underbrace{CO\begin{cases}AzH.C^6H^5\\O.AzH^3C^6H^5.\end{cases}}_{\text{fenilcarbammato.}}$$

Bolle a 280°, decomponendosi in parte. Forma varii sali, fra i quali sono importanti il *cloridrato*,

$$C^{10}H^{15}Az,HCl$$

ed il *cloroplatinato*,

$$(C^{10}H^{15}AzHCl)^2PtCl^4;$$

il primo è cristallizzato in lamine perlacee romboidali, solubile in acqua e alcole, volatile, e brucia con fiamma fuliginosa; il secondo è in iscaglie di colore arancio, insolubile in acqua e poco in alcole ed etere.

Dicumilammina,

$$C^{20}H^{27}Az = (C^6H^4.C^3H^7.CH^2)^2HAz.$$

È un liquido oleoso, limpido, incoloro, di odore debolmente aromatico. Non solidificasi a —17°. Si scioglie in alcole ed etere, poco nell'acqua. Bolle a 300°, ma decomponendosi.

Il suo *cloridrato* è $=C^{20}H^{27}Az,HCl$, cristallizzato, poco solubile in acqua, più nell'etere. È volatile. Il *cloroplatinato* è una massa amorfa, rossastra, insolubile in acqua ed etere.

Tricumilammina,

$$C^{30}H^{39}Az = (C^6H^4.C^3H^7.CH^2)^3Az.$$

Si presenta in forma di lamine romboidali, senza sapore e odore. Solubilissima in alcole ed etere, insolubile nell'acqua. Senza reazione alcalina. Fonde a 81° e può rimaner liquida per molto tempo a temperatura ordinaria. La presenza però di qualche cristallo dello stesso alcaloide, o l'agitamento, ne promuovono la solidificazione. Il suo *cloridrato* cristallizza in aghi senza colore, insolubili in acqua ed etere. Si fonde e volatilizza inalterato. Il *cloroplatinato* cristallizza difficilmente; è solubile in alcole, poco nell'acqua.

La potenza basica di questi tre alcaloidi va diminuendo a mano a mano che la loro molecola si fa più complicata, come avviene per le benzilammine, e perciò la tricumilammina e tribenzilammina sono basi debolissime.

CUMILE (sin. *Cumentile*, *Cimile*) (*chim. gen.*). — Così chiamasi il gruppo $C^{10}H^{13} = C^6H^4.C^3H^7.CH^2$, che funziona nell'alcole cuminico da radicale monovalente. Allo stato libero raddoppia la sua formola e diviene:

$$(C^{10}H^{13})^2 = \begin{matrix} C^6H^4.C^3H^7.CH^2 \\ | \\ C^6H^4.C^3H^7.CH^2. \end{matrix}$$

Fu preparato nel 1861 da Cannizzaro e Rossi trattando in tubi chiusi l'etere cumilcloridrico ben secco, con eccesso di sodio. Il sodio si ricopre di uno strato azzurro violaceo, e col raffreddamento si trasforma in una massa cristallina. Si asciuga fra carta, per privarlo di un poco di materia oleosa, e si cristallizza nell'alcole bollente.

Cristallizza in larghe lamine appartenenti al sistema monoclino (Q. Sella). Fonde a 62°,5 e bolle a 360°; insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole freddo, assai nel bollente. Solubile in etere e solfuro di carbonio.

CUMILENE, $C^{10}H^{12}$ (*chim. gen.*). — Gruppo bivalente che funziona da radicale nell'aldeide cuminica e suoi derivati (1). Riche e Bérard credettero avere isolato questo carburo per l'azione della potassa su un derivato bromato del cimene, ma queste esperienze furono riconosciute inesatte. Di esso conosciamo i composti seguenti:

Clorocumol o *cloruro di cumilene*, $C^{10}H^{12}Cl^2$. — Preparato per la prima volta da Cahours per mezzo del percloruro di fosforo sull'aldeide cuminica. Fatta mescolanza del percloruro coll'aldeide in istorta apposita, si distilla e si raccoglie ciò che passa a 260°. Il prodotto si lava con acqua e potassa diluita, indi si rettifica e si essicca.

È liquido più denso dell'acqua, insolubile. Bolle a 260°. Scaldato in tubi chiusi con una soluzione alcolica d'ammoniaca, produce del cloruro d'ammonio e un olio pesante, che probabilmente sarà *cumilendiammina* (o meglio *cumilidendiammina*):

$$C^{10}H^{12}.Az^2H^4.$$

Può rigenerarsi l'aldeide cuminica dal cloruro di cumilene, trattandolo con ossido d'argento:

$$C^{10}H^{12}.Cl^2 + Ag^2O = C^{10}H^{12}O + 2AgCl.$$

Coll'etilato di sodio dà origine ad un corpo di costituzione analoga agli acetali, cioè all'*acetale cuminico*:

$$C^{10}H^{12}Cl^2 + 2(C^2H^5.ONa) = 2NaCl + \underbrace{C^{10}H^{12}\begin{cases}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{cases}}_{\text{cumoacetale dietilico.}}$$

(1) Dovrebbe denominarsi *cumilidene*, perchè come derivato dell'aldeide dev'essere isomero col vero *cumilene*, che funzionerebbe da radicale bivalente nel glicole cuminico ancora incognito. (I. G.).

Digitized by Google

Questo prodotto non fu bene studiato; si sa solo che col calore si decompone, producendo aldeide cuminica, come fanno in generale gli acetali che rigenerano l'aldeide dalla quale provengono. Sarebbe isomero coll'etere dietilico del glicole cuminico.

Il solfuro di potassio ed il solfuro d'ammonio lo trasformano in materie resinose, giallastre.

Come derivati del cumilene si conoscono due sostanze dette *acetato di cumilene* l'una, e *benzoato di cumilene* l'altra. Da alcuni chimici questi composti sono considerati come eteri del glicole cuminico; ma che non siano eteri composti di questo glicole, ne abbiamo prova, perchè colla potassa, invece di sdoppiarsi in acido e glicole, danno per prodotto l'aldeide cuminica.

Questi corpi stanno agli eteri composti del glicole cuminico come l'acetale cuminico sta al derivato dietilico dello stesso glicole. Sono dunque isomeri ai veri eteri del cumilglicole.

Acetato di cumilene, $C^{10}H^{12}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O.\end{matrix}\right.$ — Si produce quando si fa reagire l'acetato d'argento sul clorocumol:

$$C^{10}H^{12}Cl^2 + 2(C^2H^3O.OAg) = 2AgCl + C^{10}H^{12}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O.\end{matrix}\right.$$

Ha l'aspetto di bei cristalli, fusibili a bassa temperatura e decomponentisi ad elevato calore, svolgendo odore di aldeide cuminica e acido acetico, nei quali corpi si scompone totalmente quando si assoggetta all'azione degli alcali:

$$C^{10}H^{12}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right. + 2KHO = 2C^2H^3KO + H^2O + C^{10}H^{12}O.$$

Benzoato di cumilene, $C^{10}H^{12}\left\{\begin{matrix}O.C^7H^5O\\O.C^7H^5O.\end{matrix}\right.$ — Quando è puro ha l'aspetto di sostanza cristallizzata in aghi setacei, solubili nell'alcole caldo. Fonde a 87°. L'acqua non lo scioglie, ma è solubile nell'etere, cloroformio, ecc. Il metodo di preparazione è analogo al precedente, cioè col clorocumol e il benzoato d'argento. Per la potassa si sdoppia in acido benzoico e aldeide cuminica. Non è scomposto nè dall'ammoniaca nè dalla barita e acido nitrico concentrato.

CUMILICO ACIDO, $C^{10}H^{12}O^2$ (*chim. gen.*). — Scoperto da Jannasch (1871). Si forma quando si fa agire sul durol (tetrametilbenzina) l'acido nitrico allungato nella quantità di circa 2 vol. e mezzo.

È isomero dell'acido cumiuico ed ha per formola

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\CO.OH.\end{matrix}\right.$$

È quasi insolubile nell'acqua fredda e poco nella bollente, ma si scioglie bene nell'alcole ed etere; più difficilmente nella benzina, dalla quale cristallizza in aghi duri e splendenti. Si sublima in lunghi aghi e fonde a 145-150°. Per l'azione degli ossidanti sul durol non prende origine alcun altro acido monobasico, ma nelle acque madri resta un acido bibasico (*vedi* CUMIDINICO ACIDO).

Il *sale di bario* di quest'acido è $(C^{10}H^{11}O^2)^2\overset{\cdot\cdot}{Ba}+7H^2O$. Cristallizza in bei prismi tabulari. Viene scomposto dall'acido solforico.

Il *sale di calcio* $(C^{10}H^{11}O^2)^2\overset{\cdot\cdot}{Ca}+2H^2O$ forma piccoli cristalli mammellonari.

CUMINAMMIDE, $C^{10}H^{13}AzO = \dot{C}^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\C^3H^7\end{matrix}\right.$ (*sin. Cimenammide*) (*chim. gen.*). — Scoperta da Field (1848). Si forma per l'azione dell'ammoniaca tanto sull'anidride cuminica come sull'anidride benzocuminica, ma in quest'ultimo caso si forma anche della benzammide, che si separa perchè solubile nell'ammoniaca a caldo:

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O + 2AzH^3 = C^{10}H^{11}O.H^2Az + C^7H^5OH^2Az + 2H^2O.$$

Ottiensi pure col cloruro di cumiuile e l'ammoniaca, o meglio il carbonato d'ammonio.

Il processo più utile però è quello di Field, consistente nel riscaldare in vasi chiusi, a bagno d'olio, il cuminato d'ammonio. La massa fusa si tratta con acqua bollente e ammoniaca, per sciogliere l'acido cuminico formatosi; col raffreddamento si depone solamente la cuminammide in bei cristalli. Si purifica sciogliendola ancora in acqua bollente con un poco d'ammoniaca.

La cuminammide è poco solubile nell'acqua fredda, molto in alcole ed etere. È dimorfa; deposta da una soluzione concentrata, è in forma di tavole larghe splendenti; se si depone da una soluzione diluita, cristallizza in aghi sottili, opachi. Gli alcali concentrati a freddo non l'alterano, ma all'ebollizione, tanto cogli alcali quanto cogli acidi, si sdoppia ne' suoi costituenti.

Tiocuminammide, $C^{10}H^{13}AzS = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CS.AzH^2\\C^3H^7.\end{matrix}\right.$ — L'acido solfidrico, fatto passare in corrente in una soluzione alcolica ammoniacale di cumonitrile, vi si

Digitized by Google

combina direttamente e dà origine alla tiocuminammide:

$$C^{10}H^{11}Az + H^2S = C^{10}H^{11}S.AzH^3.$$

Si depone dopo poco tempo in aghi che aumentano aggiungendo dell'acqua. È insolubile nell'alcole a freddo, ma vi si scioglie a caldo. Trattata con zinco e acido cloridrico, dà origine a cumilammina (*vedi* CUMILAMMINE).

Fenilcuminammide, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.AzHC^6H^5\\C^3H^7.\end{matrix}\right.$ — Si produce per l'azione del cloruro di cuminile sull'anilina. Purificasi lavandola con soluzioni diluite di alcali e per cristallizzazione nell'alcole. Cristallizza in aghi somiglianti all'acido benzoico (Cahours).

Octilcuminammide, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.AzHC^8H^{11}\\C^3H^7.\end{matrix}\right.$ — Preparata per l'azione del cloruro di cuminile sull'octilammina. È liquido oleoso, d'odore sgradevole, insolubile nell'acqua.

Solfofenilcuminammide, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.Az_7HC^6H^4SO^2\\C^3H^7.\end{matrix}\right.$ — Formasi reagendo il cloruro di cuminile sulla solfofenilammide. È in forma di prismi, fusibili a 161°, insolubili in acqua e alcole. Trattata col nitrato d'argento, dà il derivato argentico, in aghi leggerissimi, insolubili nell'acqua.

Solfofenilbenzocuminammide,

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.AzC^6H^5SO^2.C^7H^5O\\C^3H^7.\end{matrix}\right.$$

Il cloruro di cuminile agendo sulla benzosolfofenargentammide dà origine a questo composto, che è cristallizzato in prismi. Solubile nell'etere a caldo, dal quale cristallizza.

Salicilcuminammide, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.AzHC^7H^5O^2\\C^3H^7.\end{matrix}\right.$ — Si prepara per l'azione del cloruro di cuminile sulla salicilammide. Cristallizza in aghi fusibili a 200° (Gerhardt).

CUMINICA ALDEIDE (sin. *Aldeide cimenica*) $C^{10}H^{11}O.H = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CHO\\C^3H^7\end{matrix}\right.$ (*chim. gen.*). — L'essenza di cumino preesiste già formata nei grani del *cuminum cyminum*; infatti, trattandoli con alcole anidro a caldo, si ha sciolta dell'essenza, la quale si ottiene più comunemente distillando i semi con acqua. Quest'essenza possiede odore di cumino sgradevole, sapore acre ed irritante. Ordinariamente ha un colore giallo che diviene più scuro stando all'aria, in presenza della quale passa in parte allo stato di acido cuminico. Il suo punto d'ebullizione non è costante, varia da 175 a 230°, e ciò perchè costituita da varie specie chimiche. Gerhardt e Cahours (1842) trovarono essere essa composta precipuamente da *cimene* $C^{10}H^{14}$ e da un corpo ossigenato che prima chiamarono *cuminolo* e che in seguito riconobbero per aldeide cuminica, $C^{10}H^{12}O$.

Anche i semi di cicuta raccolti in autunno danno per la distillazione un'essenza costituita in gran parte da cimene e aldeide cuminica.

Si può preparare quest'aldeide distillando l'essenza di cumino sino a scacciare tutto il cimene che bolle a 175°; il residuo scaldato in una corrente di anidride carbonica sarebbe aldeide cuminica pura. Però metodo migliore è il seguente di Bertagnini: si aggiunga all'essenza una soluzione concentrata di bisolfito di potassio e si agiti; precipitasi così il bisolfito cuminilpotassico in bei cristalli, i quali, lavati ben bene e poi scaldati con una soluzione d'idrato potassico, danno l'aldeide purissima. L'aldeide cuminica è un liquido leggermente giallastro, di odore di cumino. Bolle a 236°. Densità allo stato liquido è a 0° = 0,983; vaporoso = 5,24. Lasciata all'aria per del tempo si resinifica e si trasforma in acido cuminico; ma queste metamorfosi accadono più rapidamente coll'ebollizione. Colla potassa fusa svolge idrogeno e produce cuminato di potassio:

$$C^{10}H^{11}O.H + KHO = C^{10}H^{11}KO^2 + H^2.$$

Se però la reazione si fa a temperatura più bassa, allora non vi ha svolgimento d'idrogeno, ma formazione di cimene:

$$3(C^{10}H^{11}O.H) + 2KHO = 2(C^{10}H^{11}KO^2) + H^2O + C^{10}H^{14}.$$

Con soluzione alcolica di potassa dà origine ad alcole cuminico. Trattata con acido nitrico a 1,2 o meglio 1,4 di densità, ed al calore di B. M. si cambia in acido cuminico e nitrocuminico. Con soluzione di bicromato di potassio e acido solforico svolge CO^2 e produce una polvere farinosa che, lavata con acqua e ben purificata, si mostra costituita da acido teraftalico e cuminico (Erlenmeyer). Secondo Hoffmann, per l'azione dell'acido cromico si formerebbe un acido che chiamò *insolinico*, $C^{10}H^{10}O^4$, isomero dell'acido diossicuminico (o forse identico). L'acido solforico scioglie l'aldeide colorandosi in rosso.

Reagendo sull'anilina produce una diammina senza proprietà basiche (U. Schiff), di aspetto oleoso, formantesi per la reazione seguente:

$$2(C^6H^5.AzH^2)+2C^{10}H^{12}O=2H^2O+\left.\begin{matrix}C^{10}H^{12}\\C^{10}H^{12}\\2C^6H^5\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Coll'ammoniaca si ottiene la *cuminidrammide:*

$$2H^3Az + 3C^{10}H^{12}O = 3H^2O + (C^{10}H^{12})^3Az^2.$$

L'aldeide cuminica per l'azione dell'acido cianidrico e acido idroclorico non produce un acido omologo al formobenzoilico, e ciò per la sua poca solubilità.

Digitized by Google

Coi bisolfiti alcalini forma dei composti cristallini (Bertagnini).

Solfito di cuminil-potassio, $SO\left\{\begin{matrix}OK\\C^{10}H^{11}O\end{matrix}\right.$. — Ottenuto per unione diretta del bisolfito coll'aldeide. Per raffreddamento cristallizza in aghi sottili, poco solubili nell'acqua, col contatto prolungato della quale si decompone, ma resta inalterato se l'acqua tiene sciolto un poco di bisolfito di potassio.

Solfito di cuminil-sodio. — Analogo in tutto al precedente.

Solfito di cuminil-ammonio. — Corpo cristallizzato in aghi setacei.

Prodotti di sostituzione.

Aldeide cuminica solforata, $C^{10}H^{12}S$. — Formasi per l'azione del solfuro d'ammonio sull'aldeide e del solfuro di potassio sul clorocumol:

$$C^{10}H^{12}O + H^2S = C^{10}H^{12}S + H^2O$$
$$C^{10}H^{12}Cl^2 + K^2S = C^{10}H^{12}S + 2KCl.$$

Ha l'aspetto di materia resinosa, insolubile nell'acqua. Non potrebbesi più chiamarla aldeide solfonta perchè in realtà ha perduto le proprietà di aldeide.

È probabilmente un prodotto di condensazione.

Aldeide cuminica monoclorica, $C^{10}H^{10}ClO.H$. — Si presenta coll'aspetto di un olio pesante, giallastro. All'aria umida decomponesi in acido cuminico e acido cloridrico. Solubile nell'acido solforico colorandosi in un bel cremisi e sviluppando HCl. Fu preparata col far passare una corrente di cloro sull'aldeide cuminica.

Aldeide cuminica monobromica, $C^{10}H^{10}BrO.H$. — Ottenuta per azione diretta del bromo sull'aldeide. Liquido oleoso, pesante ed alterabile all'aria.

L'aldeide cuminica è isomera coll'anetolio, il quale colla calce sodata dà un composto $C^{10}H^{10}O^2$ isomero coll'acido cuminico:

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CHO\\C^3H^7\end{matrix}\right.}_{\text{aldeide cuminica}} — \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.CH^3\\C^3H^5\end{matrix}\right.}_{\text{anetolio.}}$$

Pare che nella reazione tra il cloruro di cuminile e l'idruro di rame si formi dell'aldeide cuminica (Chiozza):

$$2(C^{10}H^{11}O.Cl)+Cu^2H^2=Cu^2Cl^2+2(C^{10}H^{11}O.H).$$

CUMINICA ANIDRIDE (sin. *Anidride cimenica*), $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^{10}H^{11}O\end{matrix}\right\}O$ (*chim. gen.*). — Scoperta da Gerhardt (1853) in occasione delle sue importanti ricerche sulle anidridi degli acidi monobasici. Egli l'ottenne in due modi, o facendo reagire il cloruro di cuminile sul cuminato di sodio:

$$C^{10}H^{11}O.Cl+C^{10}H^{11}O.ONa=NaCl+(C^{10}H^{11}O)^2O$$

oppure trattando il medesimo sale sodico coll'ossicloruro di fosforo.

Il primo modo di preparazione è preferibile. Entro pallone di vetro si scalda il cuminato di sodio con cloruro di cuminile; si ha forte inalzamento di temperatura, e tutta la massa si fa liquida. Cessata la reazione, si tratta il tutto con acqua che scioglie il sal marino, ecc., e poi si lava la sostanza oleosa restante con carbonato di sodio e acqua. Finalmente si scioglie nell'etere, coll'evaporazione del quale ottiensi l'anidride pura nella forma di olio denso, incoloro, senza sapore ed odore. Col tempo sembra rapprendersi in massa cristallina. Lasciata all'aria assorbe acqua e si trasforma completamente in acido cuminico. Coll'ammoniaca produce la cuminammide. Forma varie anidridi miste, le più importanti delle quali sono:

Anidride aceto cuminica, $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$. — Di questo corpo vedi nel vol. 1°, pag. 60.

Anidride benzo-cuminica, $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O$. Vedi volume 3°, pag. 124.

Dell'anidride *cumin-metil-salicilica* e di altri derivati cuminosalicilici sarà tenuto discorso nell'articolo dei *composti salicilici*.

Anidride cuminenantilica, $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^7H^{13}O\end{matrix}\right\}O$. — Prende origine per la reazione tra il cloruro di cuminile e l'enantilato di potassio. Ha l'aspetto di olio pesante, di odore gradevole; i suoi vapori sono molto irritanti.

Anidride cumineugenica, $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^{10}H^{11}O\end{matrix}\right\}O$. — Isomero all'anidride cuminica e all'anidride eugenica. Preparata da Cahours (1858) trattando l'eugenol o acido eugenico col cloruro di cuminile. È in forma di lamine incolore, fusibili a bassa temperatura. Bolle a 400°. La potassa sciolta non vi ha azione, ma colla potassa in fusione si sdoppia in acido eugenico ed acido cuminico.

CUMINICO ACIDO (sin. *Acido cimenico*),

$$C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\C^3H^7\end{matrix}\right. \text{ (chim. gen.).}$$

Quest'acido è forse il più importante dei composti cuminici. Fu preparato per la prima volta da Gerhardt e Cahours (1842) trattando l'aldeide cuminica colla potassa in fusione. Si fa fondere la potassa in una storta tubulata, e mediante un tubo vi si fa cadere a goccia a goccia l'essenza di cumino (o meglio l'aldeide cuminica pura): il cimene non è alterato e l'aldeide cuminica si cangia direttamente in cuminato di potassio:

$$C^{10}H^{11}O.H + KHO = H^2 + C^{10}H^{11}KO^2.$$

Si scioglie in acqua la massa alcalina e si fa bol-

Digitized by Google

lire; coll'acido idroclorico quindi si precipita l'acido cuminico, che ridisciolto nell'alcole deponesi da questo in bei cristalli.

Si presenta in forma di tavole prismatiche. Fonde a 92° e bolle a 250°. Il suo vapore è nocivo. Può sublimarsi in aghi come l'acido benzoico. Quasi insolubile nell'acqua fredda, si scioglie bene nella bollente, in alcole ed etere. L'acido solforico lo scioglie senza colorarsi. Riscaldato in presenza di un eccesso di calce, si sdoppia in cumene e anidride carbonica, analogamente all'acido benzoico che dà la benzina:

$$C^{10}H^{12}O^2 = CO^2 + C^9H^{12}$$
$$C^7H^6O^2 = CO^2 + C^6H^6.$$

Entro l'organismo animale accoppiandosi colla glicocolla dà origine all'acido cuminurico (*vedi* ACIDO CUMINURICO).

Col percloruro di fosforo si trasforma in cloruro di cuminile.

Il cuminato di potassio col bromuro di cianogeno fornisce il cumonitrile. Coll'acido nitrico produce dei derivati nitrosostituiti.

L'acido cuminico è monobasico, ed isomero col fenolo eugenico. La formola generale pei sali a metallo monovalente è $C^{10}H^{11}O.O\acute{M}e$, pei metalli bivalenti $(C^{10}H^{11}O)^2\overset{\prime\prime}{M}e$.

Avendo ammesso per l'alcole cuminico la formola $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\C^3H^7\end{matrix}\right.$, ne viene che quella dell'acido cuminico sarà $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\C^3H^7\end{matrix}\right.$, considerando questo acido come vero omologo del benzoico.

I *cuminati* sono quasi tutti cristallizzabili. I sali alcalini sono solubilissimi, ed ottengonsi per combinazione diretta dell'acido coll'alcali; gli altri cuminati sono poco solubili e si preparano per doppia decomposizione.

Cuminato d'ammonio. — È cristallizzabile, e sottoposto all'azione del calore produce cuminammide perdendo una molecola d'acqua, e cumonitrile perdendone due.

Cuminato di bario. — Cristallizza in pagliette bianchissime, rifrangenti molto bene la luce.

Cuminato di calcio. — Cristallizzato, solubile in acqua.

Cuminato d'argento. — È bianco, insolubile nell'acqua, alla luce s'annerisce. Calcinato, lascia per residuo una massa giallastra di carburo d'argento AgC^3 (?) (secondo alcuni AgC^2). Distillato a secco produce acido cuminico, anidride carbonica e cumene.

Il *cuminato di rame* è azzurro, insolubile nell'acqua.

Eteri cuminici. — Sono poco conosciuti, e se ne studiarono solamente due.

Etere etil-cuminico o *cuminato d'etile*,

$$C^{10}H^{11}O.OC^2H^5.$$

È liquido incoloro, più leggero dell'acqua e di grato odore. Bolle a 240°. Cogli alcali si sdoppia. Formasi per l'azione dell'acido idroclorico sull'acido cuminico sciolto nell'alcole.

Etere fenilcuminico, $C^{10}H^{11}O.OC^6H^5$. — Williamson lo preparò col far reagire il cloruro di cuminile sul fenato di potassio:

$$C^6H^5.OK + C^{10}H^{11}O.Cl = KCl + C^{10}H^{11}O.OC^6H^5.$$

Cristallizza in prismi, fonde a 57°. Di odore gradevole, insolubile nell'acqua, solubile in alcole e in etere. Lo si prepara anche distillando una mescolanza di cloruro di cuminile e di salicilato di sodio, nel qual caso è l'acido salicilico che fornisce il gruppo fenico:

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.ONa\\OH\end{matrix}\right. + C^{10}H^{11}OCl = CO^2 + NaCl + C^{10}H^{11}O.O.C^6H^5.$$

Così si spiega come si formi distillando l'anidride cuminosalicilica. Trattato colla potassa alcolica si sdoppia.

Derivati per sostituzione.

Acido nitrocuminico, $C^{10}H^{10}(AzO^2)O.OH$. — Si prepara per l'ebollizione dell'acido cuminico con acido nitrico fumante; si ha così un olio giallo che cristallizza dall'alcole bollente.

È in forma di bei cristalli insolubili nell'acqua, ma solubili in alcole ed etere. Produce dei sali ben determinati; gli alcalini sono solubili, quelli a metallo pesante insolubili. Cahours ottenne il *nitrocuminato d'etile*, il quale sciogliesi negli acidi cloridrico, bromidrico, solforico e azotico formando composti solubili e cristallizzabili. Lo stesso chimico conseguì altri eteri composti.

Quest'acido sotto l'azione dei raggi solari si colora in un bel rosso (Persoz); dovuto questo fenomeno al calore più che alla luce solamente.

Acido dinitrocuminico, $C^{10}H^9(AzO^2)^2O.OH$. — È solubilissimo nell'etere, insolubile nell'acido nitrico. Preparasi trattando l'acido cuminico con una miscela di acido nitrico e solforico concentrati. Kraut ha ottenuto varii *nitrocuminati*. Quelli di bario e calcio sono stati preparati sciogliendo l'acido dinitrocuminico nell'acqua di barite o di calce; sono entrambi cristallizzati e solubili nell'acqua. Il sale d'argento precipitasi quando si tratta il dinitrocuminato di calcio con nitrato d'argento; è cristallino ed inalterabile alla luce.

L'acido dinitrocuminico sotto l'influenza dell'idrogeno nascente, svolto a mezzo del ferro ed acido acetico, si cambia in un prodotto ammidato detto

Google

acido diossicuminammico, cioè l'ammide acida dell'acido diossicuminico (ancora incognito) $C^{10}H^{10}O^4$ e quindi formulato con $(C^{10}\overset{iii}{H^9}O.\overset{i}{OH})Az^2H^4$.

Acido bromocuminico, $C^{10}H^{10}BrO.OH$. — Naquet (1867) conseguì questo derivato per l'azione del bromo sul cuminato d'argento; nel qual caso la reazione avviene in due fasi:

$$1^a\ C^{10}H^{11}O.OAg + Br^2 = HBr + C^{10}H^{10}BrO.OAg$$
$$2^a\ C^{10}H^{10}BrO.OAg + HBr = AgBr + C^{10}H^{10}BrO.OH.$$

Czumpelik (1870) scaldò in tubi di vetro a 120° (a bagno d'aria) l'acido cuminico con acido bromidrico concentrato e la corrispondente quantità di bromo. Dopo due ore, aperti i tubi, si svolsero torrenti di HBr, e si trovò formato l'acido

$$C^6H^4.C^3H^6Br.COOH$$

che si portava all'orlo del vaso, cristallizzato. Scomposto con potassa, pare dia un ossiacido

$$C^6H^4.C^3H^6.OH.CO.OH$$

di cui fu analizzato il sale di bario cristallizzato. Quest'acido bromurato, scaldato in una corrente di anidride carbonica, fornisce acido bromidrico e acido allilfenilformico, $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\C^3H^5\end{cases}$, del quale fu analizzato il sale di bario, $C^{20}H^{18}BaO^4+H^2O$.

La formazione dell'acido allilfenilformico e la perdita facile dell'acido bromidrico starebbero a indicare probabilmente che il bromo, almeno nelle condizioni in cui s'è posto Czumpelik, non è entrato nel gruppo fenico dell'acido cuminico.

Acido ossicuminico,

$$C^{10}H^{12}O^3 = C^6H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\C^3H^7\end{cases}.$$

Questo composto sta all'acido cuminico come l'acido ossibenzoico sta all'acido benzoico. Formasi per l'azione dell'acido nitroso sull'acido ammidecuminico (Cahours). Perciò, sciolto questo nell'acido nitrico, vi si fa passare una corrente di biossido d'azoto. Osservasi sviluppo di molto azoto e col tempo si depone acido ossicuminico cristallizzato:

$$C^{10}H^{10}O.OH.AzH^2 + HAzO^2 = Az^2 + H^2O + C^{10}H^{10}O.(OH)^2.$$

È un acido che cristallizza in prismi giallastri, poco solubili nell'acqua, molto nell'alcole. È biatomico e monobasico. Forma varii sali. L'acido ossicuminico preparato da Czumpelik scomponendo l'acido bromocuminico colla potassa forse ne è un isomero, e deve essere formulato con $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\C^3H^6.OH.\end{cases}$

Acido ammidecuminico, $C^6H^3(AzH^2)\begin{cases}CO.OH\\C^3H^7.\end{cases}$ (sin. *acido ossicuminammidico*). — L'acido nitrocuminico sciolto nell'ammoniaca, e saturata la soluzione con gas solfidrico si riduce dopo protratta bollitura e cambiasi in acido ammidecuminico, che si precipita dal liquido filtrato, mediante acido acetico. Si cristallizza dall'alcole bollente. A mezzo del ferro e acido acetico si ha la stessa riduzione (Boullet, 1863).

È solido, cristallizzabile, poco solubile in acqua fredda, molto nell'alcole ed etere. Distillato in presenza degli alcali si decompone in anidride carbonica e cumidina. La soluzione alcolica coll'acido nitroso fornisce un derivato diazoico.

Funziona debolmente da acido e da base. Cahours potè ottenere varii eteri, il più importante dei quali è l'*ammidecuminato d'etile* $C^6H^3\begin{cases}CO.OC^2H^5\\C^3H^7\\AzH^2\end{cases}$ che si forma se il solfuro d'ammonio agisce sul nitrocuminato d'etile; è un liquido oleoso, pesante, solubile negli acidi cloridrico e solforico. L'ammoniaca sembra che lo trasformi in ossicuminammide.

L'acido ammidecuminico combinasi cogli acidi solforico, cloridrico, nitrico ed al bicloruro di platino, formando dei composti cristallizzati e facilmente alterabili. Il *cloroplatinato* ha per formola

$$(C^{10}H^{10}O.OH.AzH^2,HCl)^2PtCl^4.$$

Acido diazoammidecuminico, $C^{20}H^{23}Az^3O^4$. — Griess, nel 1866, invece di far agire l'acido nitroso sull'acido ammidecuminico in soluzione acquosa, adoprò quest'ultimo acido sciolto nell'alcole e posto in tubo raffreddato a 0°; ottenne così un composto diazoico, che chiamò acido diazoammidecuminico, formantesi secondo l'equazione:

$$2(C^{10}H^{10}O.OH.AzH^2) + HAzO^2 = 2H^2O + C^{20}H^{23}Az^3O^4.$$

Cristallizza in prismi gialli, insolubili nell'acqua fredda, nell'alcole e nell'etere. Bollito con alcole sviluppa azoto. È bibasico.

Secondo le vedute teoretiche del Kekulé sui *diazocomposti*, quest'acido avrebbe la seguente formola di costituzione:

$$\left(C^6H^3<\begin{matrix}CO.OH\\C^3H^7\end{matrix}\right)-Az=Az-AzH\left(C^6H^3<\begin{matrix}CO.OH\\C^3H^7\end{matrix}\right).$$

CUMINICO ALCOLE (sin. *Alcole cimilico*, *Alcole cimenico*), $C^{10}H^{13}OH$ (*chim. gen.*). — Scoperto da Kraut (1854). Come Cannizzaro ottenne l'alcole benzoico distillando l'aldeide benzoica con soluzione

Digitized by Google

alcolica di potassa, così Kraut dall'aldeide cuminica, collo stesso processo, preparò l'alcole cuminico; infatti:

$$2C^{10}H^{12}O + KHO = C^{10}H^{13}.OH + C^{10}H^{11}KO^2.$$

Si fa una mescolanza di 1 vol. d'aldeide cuminica con 2 vol. d'una soluzione alcolica di potassa pura e si fa bollire per un'ora. Coll'aggiunta di acqua l'alcole etilico e il cuminato di potassio si sciolgono e resta una sostanza oleosa che vuol essere trattata con bisolfito di sodio onde togliere l'aldeide cuminica mescolatavi. Si lava in seguito il liquido con acqua, lo si dissecca sul cloruro di calcio e si distilla raccogliendo ciò che passa a 250°. In questa reazione si forma anche molto cimene, proveniente dall'azione della potassa sull'alcole cuminico:

$$3(C^{10}H^{13}.OH) + KHO = C^{10}H^{11}KO^2 + 2H^2O + \underbrace{2C^{10}H^{14}}_{\text{cimene.}}$$

La stessa reazione avviene colla potassa fusa.

L'alcole cuminico è liquido, incoloro, di odore aromatico piacevole, di sapore acre. Non acidificasi al contatto prolungato dell'aria: sciogliesi in alcole ed etere, ma non nell'acqua. Trattato col potassio svolge idrogeno e dà il derivato potassico $C^{10}H^{13}KO$. Per l'azione dell'acido nitrico produce acido cuminico. L'acido solforico lo resinifica.

È isomero col timolo e con un altro alcole cuminico di cui è possibile l'esistenza; le formole seguenti spiegano tale isomeria:

$$\underbrace{C^6H^3(OH)\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{timolo}} - \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\CH^2.OH\end{matrix}\right.}_{\text{alcole cuminico}} - \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^3H^6.OH\\CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{alcole incognito.}}$$

Eteri dell'alcole cuminico.

Etere cumilcloridrico o cloruro di cumile, $C^{10}H^{13}Cl$.

Si produce quando si fa passare una corrente di gas idroclorico secco attraverso l'alcole cuminico (Rossi); nel qual caso si ha inalzamento di temperatura, ed il liquido si colora in verdastro separandosi in due strati; lo strato superiore è costituito pressochè da cloruro di cumile, si decanta e si lava con soluzione potassica.

Le sue proprietà non sono ben conosciute. Col cianuro di potassio dà cianuro di cumile, e coll'ammoniaca produce le tre cumilammine.

Secondo Czumpelik (1870), si formerebbe questo composto anche nell'azione del cloro nascente sul cimene.

Etere cumilcianidrico, $C^{10}H^{13}.CAz$. — Il cloruro di cumile posto a reagire in tubi chiusi col cianuro di potassio, e scaldata la miscela per più ore, si trasforma in cianuro di cumile. Questo è un olio bruno, solubile nell'etere, e che sottoposto all'azione della potassa caustica produce ammoniaca e acido omocuminico (Rossi).

$$C^{10}H^{13}.CAz + KHO + H^2O = H^3Az + \underbrace{C^{10}H^{13}.CO.OK}_{\text{omocuminato di potassio.}}$$

Etere cumilbenzoico, o *benzoato di cumile*, $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^{10}H^{13}\end{matrix}\right\}O$. — Formasi scaldando l'alcole cuminico o il suo derivato potassico col cloruro di benzoile:

$$C^{10}H^{13}.OK + C^7H^5O.Cl = KCl + C^{10}H^{13}.O.C^7H^5O.$$

È una massa bianca, butirrosa, confusamente cristallizzata, che si decompone durante la lavatura.

CUMINILE, $C^{10}H^{11}O$ (*chim. gen.*). — Radicale monovalente che si ammette funzionare nell'acido e aldeide cuminica e loro derivati. Isolato da Chiozza. Allo stato libero ha per formola $(C^{10}H^{11}O)^2$ (1). Può isolarsi dalle sue combinazioni in due modi, o mettendo ad agire l'aldeide cuminica col cloruro di cuminile,

$$C^{10}H^{11}O.H + C^{10}H^{11}OCl = HCl + (C^{10}H^{11}O)^2,$$

o, meglio, trattare il derivato potassico col cloruro di cuminile; in quest'ultimo caso la mescolanza si scalda e lascia deporre del cloruro di potassio; tolto il cloruro di cuminile in eccesso con una debole soluzione di potassa, si scioglie il residuo nell'etere,

(1) Alcuni autori danno la seguente formola di costituzione pel cuminile: $\begin{matrix}(C^6H^4.C^3H^7)'-C-O\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ (C^6H^4.C^3H^7)'-C-O\end{matrix}$. Ma se si ammette che i due gruppi stiano legati dall'ossigeno, allora bisogna considerare il carbonio del gruppo CO come *bivalente e non completamente saturo*. È più probabile che lo scambio delle affinivalenze avvenga fra i due atomi di carbonio del carbonile, e quindi si abbia $\begin{matrix}C^6H^4<\begin{matrix}C^3H^7\\CO\end{matrix}\\ \quad\quad\quad | \\ C^6H^4<\begin{matrix}CO\\C^3H^7\end{matrix}\end{matrix}$. Queste ed altre considerazioni si renderebbero inutili se si verificassero le esperienze di Lippmann, il quale afferma di non aver potuto ottenere libero il cuminile (e, a quanto pare, anche il benzoile) e quindi ne nega l'esistenza. Le esperienze di Lippmann non furono sino ad ora confermate da altri chimici. (I. G.).

Digitized by Google

coll'evaporazione del quale e successivo trattamento del cloruro di calcio si ha il cuminile puro.

Il cuminile è liquido, incoloro, oleoso, più denso dell'acqua, inodoro a freddo, ma svolge odore grato di geranio quando venga scaldato. A bassa temperatura si fa quasi solido, ma non cristallizza. Poco solubile nell'alcole freddo, molto nel bollente. A 300° si scompone in acido cuminico e anidride carbonica. Brucia con fiamma fuliginosa. L'acido nitrico a caldo lo scioglie senza svilupppo di ossido d'azoto, e sembra formarsi il composto $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{10}AzO^2O\\C^{10}H^{10}AzO^2O\end{matrix}\right\}$. Scaldato con potassa solida o in soluzione alcolica dà origine ad aldeide cuminica e ad acido cuminico:

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^{10}H^{11}O\end{matrix}\right\}+KHO=C^{10}H^{11}O.H+C^{10}H^{11}KO^2.$$

Cloruro di cuminile, $C^{10}H^{11}OCl$. — Preparato da Cahours (1848) per l'azione del percloruro di fosforo sull'acido cuminico a circa 50° a 60°, e raccogliendo in seguito ciò che distilla a 260° circa, che è quasi privo di ossicloruro di fosforo.

All'aria si scompone in acido cuminico e idroclorico. In presenza d'alcole concentrato forma etere cuminico. Coll'ammoniaca dà la cuminammide e coll'anilina la fenilcuminammide. Analogamente agisce sulla toluidina, nitrotoluidina, piperidina, ecc. Il cloruro di cuminile è liquido, limpido, di densità $=1,070$ a 15°. Isomero coll'aldeide cuminica monoclorurata.

Idruro di cuminile. Vedi CUMINICA ALDEIDE.

Cuminiluro di potassio, $C^{10}H^{11}O.K$. — Formasi quando l'aldeide cuminica viene trattata col potassio o con potassa solida a caldo; nel primo caso svolgesi idrogeno, nel secondo, acqua:

$$2(C^{10}H^{11}O.H)+K^2=H^2+2(C^{10}H^{11}O.K)$$
$$C^{10}H^{11}O.H+KHO=H^2O+C^{10}H^{11}O.K.$$

Si presenta coll'aspetto di una massa gelatinosa, amorfa, che l'ossigeno dell'aria tramuta facilmente in acido cuminico. Con acqua si scinde in aldeide cuminica e potassa caustica.

Chiozza, trattandolo con cloruro di benzoile o di acetile, avrebbe ottenuto due radicali misti, cioè l'acetil-cumenile ed il benzoil-cumenile. Sostanze queste di apparenza oleosa, ottenute affatto impure, e che quindi lasciano grandi incertezze sulla loro vera natura.

CUMINILE (PEROSSIDO DI), $C^{20}H^{22}O^4$ (*chim. gen.*). — Scoperto da Brodie nel 1863. Lo preparò con un processo analogo a quello per il perossido di benzoile, cioè sciogliendo nell'acqua quantità equivalenti di cloruro di cuminile e di biossido di bario. Il perossido di cuminile si depone in cristalli:

$$2(C^{10}H^{11}OCl)+B\overset{\prime\prime}{a}O^2=C^{20}H^{22}O^4+BaCl^2.$$

È solubile nell'etere. Bollito con potassa caustica si decompone in ossigeno e acido cuminico:

$$C^{20}H^{22}O^4+2KHO=2(C^{10}H^{11}KO^2)+H^2O+O.$$

CUMINO (*chim. e farm.*). — Il *cuminum cyminum* L. è una pianta annua, somigliantissima al finocchio, originaria dell'Egitto e dell'Etiopia, coltivata in Sicilia e nell'isola di Malta, da cui si trae il cumino che si consuma in Europa. Il frutto ha forma ovoide, allungata, con linee che si prolungano da due estremi assottigliati, coperto da piccolissimi peli spinosi, i quali lo fanno sembrare pubescente. Inoltre al sommo conserva i cinque denti del calice, che sono lanceolati e persistenti. Ha colore giallognolo o giallo-rosso, slucido ed uniforme; tagliato trasversalmente, lascia vedere una mandorla bianca ed oliosa, coperta da un pericarpio sottile e fogliaceo: possiede odore fortissimo e che stanca, con sapore molto aromatico, gradevole o sgradevole a norma dei gusti. Gli Olandesi ne condiscono il formaggio; i Tedeschi il pane; gli Arabi pure se ne servono come dell'anice.

In medicina si usa come l'anice, ma poco frequentemente.

CUMINURICO ACIDO (sin. *Acido cimenurico*),

$$C^2H^2O\left\{\begin{matrix}AzH.C^{10}H^{11}O\\OH.\end{matrix}\right.$$

(*chim. gen.*). — Scoperto da Cahours, che l'ottenne per l'azione del cloruro di cuminile sulla glicocolla argentica.

Questa reazione, secondo Wurtz, avviene in due fasi, prima, cioè, si forma cuminurato d'argento, ed in seguito agisce su questo l'acido idroclorico, come dalle equazioni:

$$1^a\quad C^{10}H^{11}O.Cl+C^2H^2O\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OAg\end{matrix}\right.=HCl+C^2H^2O\left\{\begin{matrix}AzH.C^{10}H^{11}O\\OAg.\end{matrix}\right.$$

$$2^a\quad C^2H^2O\left\{\begin{matrix}AzH.C^{10}H^{11}O\\OAg\end{matrix}\right.+HCl=AgCl+\underbrace{C^2H^2O\left\{\begin{matrix}AzH.C^{10}H^{11}O\\OH.\end{matrix}\right.}_{\text{acido cuminurico.}}$$

Terminata la reazione, si scioglie il prodotto nell'alcole bollente, il quale col raffreddamento abbandona l'acido cuminurico in bei prismi giallastri, che si purificano con nuove cristallizzazioni.

È omologo all'acido ippurico e possiede proprietà simili (1). Coll'acido idroclorico a caldo si sdoppia in glicocolla ed acido cuminico (Cahours):

(1) Come si ottenne l'acido ippurico per l'azione dell'acido monocloroacetico sulla benzammide, così molte

Digitized by Google

$$C^2H^2O\left\{\begin{matrix}Az^2H.C^{10}H^{11}O\\OH\end{matrix}\right. + HCl + H^2O = C^2H^2O\left\{\begin{matrix}Az^2H^2\\OH.HCl\end{matrix}\right. + C^{10}H^{11}O.OH.$$

Formasi anche entro l'organismo animale: infatti, introdotto per bocca dell'acido cuminico, troviamo nelle urine dell'acido cuminurico, analogamente a quanto accade per l'acido benzoico (Kühne e Hullwachs). Hoffmann però non ammette la sua formazione entro l'organismo animale. Si noti che le ricerche di Kühne e Hullwachs sono più recenti di quelle d'Hoffmann.

CUMONITRILE (sin. *Cimenonitrile*),

$$C^{10}H^{11}Az = C^9H^{11}CAz$$

(*chim. gen.*). — Si può preparare in varii modi: 1° distillando il cuminato d'ammonio, si raccoglie un olio che, ridistillato varie volte e lavato con ammoniaca, acido idroclorico e un po' d'acqua pura, fornisce il cumonitrile; 2° per l'azione del calore sulla solfofenilcuminammide e suo derivato argentico; 3° Cahours l'ottenne in notevole quantità facendo agire il bromuro di cianogeno sul cuminato potassico:

$$C^{10}H^{11}O.OK + CAzBr = CO^2 + KBr + C^{10}H^{11}Az.$$

4° il persolfuro di fosforo, agendo sulla cuminammide, svolge acido solfidrico e forma cumonitrile, secondo l'equazione seguente (Henry ed Escaille, 1869):

$$\underbrace{5(C^{10}H^{11}O.AzH^2)}_{\text{cuminammide}} + Ph^2S^5 = \underbrace{5(C^{10}H^{11}S.AzH^2)}_{\text{tiocuminammide,}} + Ph^2O^5$$

$$5(C^{10}H^{11}S.AzH^2) - 5H^2S = \underbrace{5(C^{10}H^{11}Az)}_{\text{cumonitrile.}}$$

Il cumonitrile è liquido, incoloro, di odore grato e sapore bruciante. Bolle a 239°. Si scioglie pochissimo nell'acqua, molto nell'alcole ed etere. Densità, 0,765. Il suo vapore brucia con fiamma luminosa. L'acido nitrico concentrato a freddo non vi agisce. Per l'azione del potassio metallico produce molto cianuro di potassio. Coll'acido nitrico e solforico dà il nitrocumonitrile.

Nitrocumonitrile, $C^{10}H^{10}(AzO^2)Az$. — Quando si tratta il cumonitrile con una miscela di 1 parte di acido nitrico e 1 parte d'acido solforico, allora si forma il nitrocumonitrile.

Questo corpo è ben cristallizzato, fusibile a 71° e solubile in alcole ed etere. Per l'influenza dell'idrogeno nascente dà origine al derivato ammidato corrispondente.

Ammidecumonitrile, $C^{10}H^{10}(AzH^2)Az$. — Per ottenerlo si tratta una soluzione alcolica di nitrocumonitrile con zinco e acido idroclorico, nel qual caso avviene la seguente reazione:

$$C^{10}H^{10}(AzO^2)Az + H^6 = 2H^2O + C^{10}H^{10}(AzH^2)Az.$$

Questa sostanza è una base energica che forma dei sali ben cristallizzati, e perciò fu anche detta *cumonitrilammina*. È poco solubile nell'acqua, molto in alcole ed etere; cristallizza in grandi aghi; fonde a 45°. Il suo cloridrato combinasi col cloruro platinico e dà il composto $(C^{10}H^{12}Az^2,HCl)^2PtCl^4$.

Il cumonitrile combinasi direttamente con una molecola di acido solfidrico e produce la *tiocuminammide* (vedi pag. 343).

CUOIO ARTIFICIALE (*chim. tecn.*). — Si dà il nome di cuoio artificiale ad un prodotto che si accosta per la natura alla *cartapecora vegetale* (*vedi*), e si prepara con soprapporre lastrine di collodio e indi imbeverle di gelatina (Rabe).

A quest'effetto si prepara il collodio seguendo il processo indicato da Leuchs. Si prendono 20 chil. di acido solforico del commercio, si versano in orciolo di arenaria e gli si mescolano con ispatola di legno 9 chil. di nitro polverizzato finamente. Passati 10 minuti, vi si stempera 1 chil. di cotone e si agita con vivacità; il cotone dev'essere stato diviso in fiocchi della grossezza di un pugno. Si lascia in digestione finchè il cotone sia divenuto solubile compiutamente in un liquido formato di 2 p. di etere ed 1 p. di alcole; assaggio il quale si eseguisce pigliando un po' del cotone intriso di acido, lavandolo, spremendolo, imbevendolo di alcole e spremendolo di nuovo.

Allorquando la materia abbia raggiunto la qualità voluta, si toglie dal bagno, si lava più e più volte con molt'acqua, finchè non reagisca più colla carta di tornasole; si spreme dall'acqua comprimendola entro tela di lino, indi si tuffa nell'alcole, in cui si lascia per 24 ore. L'alcole diventa giallo ed il cotone passa al bianco perfetto. Si spreme di nuovo per espellere l'alcole che lo imbeve, e si scioglie in una mescolanza di 2 p. di alcole e di 15 a 20 p. di etere rettificato due volte.

La soluzione del cotone versata su lastra piana ed orizzontale fornisce fogli di collodio, ciascuno dei quali s'immerge per 5 a 20 minuti secondi nell'acido solforico diluito con ugual peso di acqua e raffreddato, poscia si lava con acqua pura e con una soluzione ammoniacale molto debole.

Siccome poi i fogli di collodio risultano troppo

probabilmente si avrà l'acido cuminurico trattando la cuminammide collo stesso acido clorurato (I. G.).

Digitized by Google

sottili, se ne incollano più fogli, uno sopra l'altro, valendosi di una soluzione di gelatina animale, e poi si stringono insieme col mezzo del torchio. In cambio della gelatina si può adoperare l'albumina.

Così ottenuto, può conciarsi col bagno di tannino come se fosse una pelle comune. Quando piaccia di averlo colorato, si tingono i fogli di collodio prima di tuffarli nell'acido solforico allungato, oppure dopo che fu data la concia.

Può servire come il cuoio comune, tranne che riesce impermeabile all'acqua.

CUOIO IMPERMEABILE (*chim. tecn.*). — Per rendere impermeabili le pelli ed i cuoi, Stenhouse propose, anni sono, una soluzione di paraffina, fatta negli olii rettificati di catrame, nel petrolio, o nel solfuro di carbonio, applicandola con pennello in forma di strato, che si dava una o più volte, a seconda che si voleva conseguire l'effetto più o meno sicuro.

Posteriormente modificò il modo di procedere, ed, in cambio della paraffina sciolta in un veicolo volatile, trovò più acconcio di valersi della stessa incorporata con una data quantità di olio essiccativo, facendola cioè fondere coll'olio, indi versandola in matrici per averla in forma di pani o di cilindri.

Preparata la composizione, si tiene in serbo per l'uopo, e quando occorre il caso, si fa liquefare, si stende sul cuoio o sulle pelli concie, ovvero sulle scarpe, stivali od altri lavori di cuoieria, indi, data quella mano che è più acconcia, si scaldano a calor blando finchè sia avvenuto l'assorbimento.

I cuoi così paraffinati acquistano non solo impermeabilità, ma divengono inoltre più robusti e più durevoli.

Facendo la prova sulle scarpe o sugli stivali, si vedrà che migliorano per la durata, pur conservando la loro abituale elasticità, e neppure perdendo l'attitudine a pigliare le vernici ed il lucido usuale.

Furono sperimentati l'acido stearico ed altri grassi solidi, ma con minore effetto, per cui la paraffina con olio merita la preferenza.

CUOIO (MODO DI RENDERE UTILI I RITAGLI DI) (*chim. tecn.*). — De' ritagli di cuoio e pelli concie si fa poco caso, sebbene se ne possa raccogliere in quantità considerevole. Potrebbero giovare per l'agricoltura, se non si temesse da molti che l'acido tannico contenutovi non rechi danno alla vegetazione. Se ne giovano alcuni per la cementazione degli acciai da strumenti taglienti e per la fabbricazione del ferrocianuro di potassio, e per comporre una carta grossolana da imballare; ma la quantità consumata per tal modo è ben tenue rispetto alla proporzione considerevolissima che se ne raccoglie nelle città, dalle vecchie suole, dalle tomaie logore e rotte, e per altre maniere di avanzo o di disuso.

Dullo, riflettendo che pure se ne dovrebbe ritrarre utile partito, pensò a cercare un qualche processo per estrarne la gelatina, ovvero per convertirli in qualche materia profittevole.

Non si valse del vapore sopraccaldo, con pressione, perchè, sebbene il cuoio diventi fluido a 130°, nondimeno forma una specie di gelatina insolubile, la quale è dura, fragile, e non può essere convertita in gelatina solubile con veruno dei mezzi conosciuti. Lasciati adunque in disparte i tentativi per questa via, si volse a sperimentare gli acidi organici, e n'ebbe miglior risultato. Quando si trattano i ritagli di pelle concia con acido tartarico, a temperatura di 80° c., essi si vanno sciogliendo a poco a poco, e la gelatina non soffre la trasformazione da solubile in insolubile; 8 grammi di acido tartarico bastano per 500 gr. di cuoio, od anche 15 gr. di cremore polverizzato. L'acido ossalico si dimostra alquanto più gagliardo del tartarico, e fa come l'acido solforico, ma con questo tuttavolta, che una parte della gelatina si scompone in glicina, fenile ed altri prodotti. L'acido acetico è meno forte per operare la soluzione in confronto degli altri due acidi organici; ma se ne ha il vantaggio che non altera il tannato di gelatina, onde, restringendosi a fluidificarlo nell'acqua, può deporlo intatto, allorchè si tolga con acqua ovvero si neutralizzi con una base. Ecco in qual modo si deve condurre l'operazione:

Si scelgono i ritagli di cuoio, e si uniscono in mucchi secondo la loro grossezza, procurando che quelli su cui si opera siano per grossezza e grandezza poco discrepanti, indi si bagnano con 3 o 4 per 100 di acido acetico del peso specifico di 1,0601 e 10 per 100 di acqua, e s'introducono in recipiente di rame scaldato in bagno maria od in bagno di vapore. La temperatura dev'essere mantenuta al di sotto della bollitura, tutto al più ad 80° c., e per tal modo si sciolgono nello spazio di 3 a 4 ore. Acciò la massa risulti omogenea, si continuerà a scaldare per qualche tempo dopo avvenuta la soluzione, agitando di frequente, perchè, siccome sogliono contenere olio o materie grasse, queste non rimangano incorporate col rimanente se non allorquando l'acqua sia stata scacciata col mezzo dell'evaporazione. Qualora si temesse che la materia oleosa o grassa tornasse nocevole al prodotto, sarebbe prudenza di sottrarla in precedenza dai ritagli, facendoli digerire con liscivia debole di soda, o lavandoli col solfuro di carbonio.

La materia, raffreddata che sia, rimane molle ed elastica a lungo. Se occorresse dura, si dovrebbe lavare con acqua, in cui è insolubile e che ne toglie l'acido acetico; ma quando piacesse più morbida e più plastica, bisognerebbe adoperare 10 per 100 di acido acetico, in cambio di 4, per la soluzione, ed in cambio di acqua dare preferenza alla glicerina, in peso uguale a quello dei ritagli di cuoio. La materia, che per questo modo conserva mollezza e pla-

Digitized by Google

sticità, si può usare per rulli e cilindri da stamperia, ed è più acconcia della gelatina.

Mescendo con gomma elastica il cuoio ammorbidito con acido acetico, se ne ha una composizione ottima per fabbricarne tappeti, ma in tal caso torna necessario che si prepari a bella posta. Si prendono al detto effetto i ritagli, s'immollano con 7 per 100 di acido acetico, 6 per 100 di acqua, aggiungendo 15 per 100 di un olio grasso e 15 per 100 di glicerina; si scalda a temperatura moderatissima fino a soluzione. Raffreddata che sia la materia, si mesce colla gomma elastica valendosi dei cilindri di ferro, scaldati a vapore, di cui usano i fabbricanti di gomma elastica, e quella dev'essere non grezza, nè sciolta totalmente nella benzina, ma fatta rigonfiare, dopo essere stata tagliata a pezzetti, in 4 parti in peso di solfuro di carbonio, tenutavi tuffata per alcune ore. Quando sia stata preparata come si è detto, si unisce ed incorpora ottimamente col cuoio ammorbidito, e la composizione serve per molti casi. La proporzione della gomma elastica può essere varia; in pratica sembra che meglio corrisponda quella di 12 a 15 p. per 100 parti del cuoio trasformato, poichè compone una materia resistente, inattaccabile dall'acqua ed utilizzabile nelle arti.

Si rende migliore la composizione con inframmischiarvi un poco di fiori di solfo, il quale, sebbene non la vulcanizzi, per la bassa temperatura in cui si procede, tuttavolta le conferisce più resistenza. Si suole anche, in cambio di olio di catrame, mescere col cuoio da rammollire una certa quantità di bitume di legno in dosi di 15, 20 fino a 33 per 100 del cuoio; ma è da avvertire che l'incorporazione si compie con difficoltà, specialmente quando si oltrepassano i limiti del 20 per 100, nè poi si effettua che dopo essere stata scacciata tutta l'acqua d'imbibizione.

Il cuoio ammorbidito coll'acido tartarico, dopo che sia raffreddato, diviene duro e fragile. Se tolgasi l'acido col mezzo di lavacri, operando a caldo, e si pigli la materia calda ancora, essa si mantiene plastica a sufficienza per ricevere diverse forme, calcandola dentro stampi, foggiandola a globi, ecc.; ed i lavori così ottenuti induriscono a capo di due o tre giorni, e diventano solidissimi. Se alla materia acida ancora, non lavata, si mesce del perossido di manganese o del bicromato di potassa, se ne svolge dell'ossigeno, a poco a poco col manganese, più sollecitamente col bicromato; l'ossigeno sembra che alteri meno l'acido tannico che non il tessuto gelatinoso, il quale si fa sì duro e fragile da tornare impossibile l'unione o la saldatura dei pezzi. Lo sprigionamento dell'ossigeno dal perossido di manganese non avviene per lo più che a termine di più giorni, onde la massa, già foggiata cogli stampi, cresce di volume a capo di alcune settimane, mentre indurisce, acquista maggior volume e diventa tutta porosa, come si vede tagliandola in qualche parte.

Fra le diverse qualità di cuoi e pelli concie, i ritagli che si sciolgono più presto ed a blanda temperatura sono i cascami che si raccolgono nelle concierie delle pelli di montone, per le quali non occorre tagliuzzamento. Le pelli invece che si hanno dalle tomaie e gambiere delle scarpe e stivali abbisognano di essere tagliuzzate, perchè in tale stato si sciolgono con maggiore agevolezza. Lo stesso si dica dei ritagli di cuoio e delle vecchie suole, che vogliono essere ridotti in parti assottigliate, e fatti bollire con soluzione diluita di acido tartarico, con che formano una massa la quale diventa durissima dopo alcuni giorni, e si può usare per la fabbricazione di cilindri da manganare i tessuti di cotone. Importa inoltre che si proceda disgiuntamente per le varie qualità di pelli conciate, di cui abbiamo accennato, dacchè le più facilmente solubili rimarrebbero troppo a lungo sottoposte all'azione del calore in istato di soluzione, e per conseguenza rimarrebbero alterate.

Ma, oltre alla formazione delle materie plastiche e induribili di cui abbiamo discorso, Dullo trovò anche il modo di estrarre la sostanza gelatinizzabile ed il tannino, ed ecco come riuscì nell'intento, almeno fino ad un certo punto.

Facciasi disciogliere il cuoio o le pelli concie nell'acqua con acido tartarico, si lavi per separare l'acido, e si faccia bollire la materia nell'acido solforico diluito, osservando le proporzioni di 500 gr. della materia, 25 gr. di acido solforico e 2 litri di acqua. La soluzione si compie in breve, l'acido solforico si combina col tannino, e la sostanza gelatinosa sale a nuotare sul liquido. Si può togliere dalla gelatina l'acido aderente valendosi del carbonato di barita polverizzato, e similmente trattare l'acido stesso combinato col tannino e sciolto nell'acqua; si ingenera solfato di barita, e l'acido tannico reso libero rimane in soluzione. Dullo fa notare che la reazione indicata non succede che di raro, poichè l'acido solforico tende a decomporre la gelatina in varii prodotti, lasciando intatto l'acido tannico.

Se poi in cambio dell'acido solforico si usa il fosforico, adoperandone da 40 a 45 grammi, del peso specifico di 1,180 per un mezzo chilogr. di cuoio purgato dall'acido tartarico, la reazione succede con migliori risultati; ma vi si unisce un grave inconveniente, in quanto che l'acido fosforico unito al tannino si depone in ammasso vischioso e floscio di separazione difficilissima dalla gelatina. Coll'acido cloridrico non si riesce a meglio, stante che non è possibile togliere dalla gelatina quello che le rimane aderente; coll'acido nitrico neppure, perchè intacca la gelatina e la converte in acido picrico ed in acido ossalico.

Tra i sali, due unicamente si dimostrano atti a

Digitized by Google

separare la gelatina dal tannino, e sono il tartaro emetico ed il tartrato borico-potassico; ma non si ottiene l'effetto che usandone in proporzione notevole, e per conseguenza con grave dispendio.

Coll'ossigeno nulla si ottiene di utile; coll'idrogeno nascente, svolto da una sbarra di zinco immersa nel cuoio acido, si fluidifica la materia, e il tessuto gelatinoso si liquefà, scomposto in diversi prodotti. Gli alcali concentrati sciolgono il detto tessuto, e trasformano il tannino in acido umico; gli alcali deboli, come sarebbe una soluzione diluita di soda, conducono a qualche risultato di vantaggio maggiore. Si procede sciogliendo le pelli conciate nell'acido tartarico, togliendo l'acido col mezzo dei lavacri, e facendo poi bollire la materia in una soluzione di soda, fatta colle proporzioni di 15 gr. dell'alcali per un litro di acqua. Si lamina in istriscie sottilissime, dopo il trattamento alcalino, e si espone all'aria finchè l'acido tannico sia stato distrutto dall'ossigeno; dopo quindici giorni si fa ribollire in altro liquido simile al primo, si lamina di nuovo e si ripone all'aria. Ripetendo tali operazioni per quattro o cinque volte, con quello che ne rimane si prepara la gelatina, che risulta di buona qualità, per cui l'operazione torna di profitto sufficiente.

CUORE (*chim. gen.*). — Viscere composto essenzialmente di fibrina. I fisiologi lo riguardano come un muscolo, e possiede i caratteri che sono proprii della sostanza muscolare.

Fu analizzato il cuore del bue da Berzelius, Braconnot e Schutz, i quali vi trovarono

	Berzelius	Braconnot	Schutz
Acqua	77,17	77,03	77,50
Fibrina, tessuto cellulare, nervi, vasi, ecc.	17,70	17,18	15,00
Albumina e materia colorante	2,20	2,70	4,30
Estratto acquoso e sali	1,05	1,15	1,80
Estratto alcolico e sali	1,80	1,94	1,32
Fosfato di calce e materia albuminosa	0,08	»	»
Grasso e perdita	»	»	0,08
	100,00	100,00	100,00

Le ceneri fornite dal cuore dell'uomo, della donna e del gatto contenevano per 1000 p. del viscere:

	Uomo	Donna	Gatto
Cloruro di sodio	0,310	0,443	0,135
Solfato di soda	0,392	traccie	traccie
Fosfato a base di alcali	5,859	6,986	9,175
Fosfati alcalini terrosi	2,639	0,874	1,017
	9,200	8,303.	10,327

CUPRAMMONIO (*chim. gen.*). — I sali del rame si combinano direttamente con una o più molecole d'ammoniaca, e formano dei composti in parte ben cristallizzati, di colore azzurro o violetto, nei quali tanto il rame quanto l'ammoniaca non mostrano più le reazioni ordinarie; anche la quantità di acido necessaria per la formazione di un sale neutro non cresce. L'ammoniaca dunque non può trovarvisi nella stessa forma come nei sali ammonici. Tutte le reazioni di questi composti tendono a far ammettere che l'ammoniaca si sia combinata più intimamente col rame, per formare un complesso da confrontarsi all'ammonio, ammesso nei sali dell'ammoniaca. Abbiamo diffatti le reazioni analoghe:

$$\underbrace{2AzH^3}_{\text{ammoniaca}} + \underbrace{H^2SO^4}_{\text{solfato idrico}} = \underbrace{2(AzH^4)SO^4}_{\text{solfato d'ammonio,}}$$

$$\underbrace{2AzH^3}_{\text{ammoniaca}} + \underbrace{C\overset{\prime\prime}{u}SO^4}_{\text{solfato ramico}} = \underbrace{(Az^2H^6C\overset{\prime\prime}{u}),SO^4}_{\text{solfato di cuprammonio.}}$$

Alla formazione di tali composti ammoniacali possono dar luogo tanto i sali ramosi quanto quelli ramici, e dobbiamo dunque distinguere i cuprammonii ramosi (sali di cuprosonio) dai ramici (sali di cupriconio):

$$\underbrace{C\overset{\prime\prime}{u}Cl^2}_{\text{cloruro ramico}} \qquad \underbrace{C\overset{\prime\prime}{u}^2Cl^2}_{\text{cloruro ramoso,}}$$

$$\underbrace{(Az^2H^6Cu)Cl^2}_{\text{cloruro di cupriconio}} \qquad \underbrace{(Az^2H^6Cu^2)Cl^2}_{\text{cloruro di cuprosonio.}}$$

I sali dei differenti cuprammonii si ottengono col-

Digitized by Google

l'azione dell'ammoniaca gasosa sopra i sali anidri o cristallizzati, sia anche sciogliendo i sali di rame nell'ammoniaca acquosa. La maggior parte di essi sono o ben cristallizzati, o cristallini, o polveri molto fini, un poco untuose al tatto.

I sali di *cuprosonio* sono per lo più incolori, insolubili nell'acqua, e tutti si ossidano facilmente al contatto dell'aria. L'idrato di cuprosonio non è analizzato, ma si conosce

il *solfocianato* $(Az^2H^6Cu^2),2CAzS$ (Meitzendorff) (1),

il *cianuro* $(Az^2H^6Cu^2)Cy^2$ (Schiff e Bechi),

poi si conoscono le due serie parallele di cianuri ramoso-ramici ammoniacali.

a. $CuCy^2,Cu^2Cy^2,H^2O$ (Dufeau).
b. $CuCy^2,Cu^2Cy^2,2AzH^3,H^2O$ (Duf.).
c. $CuCy^2,Cu^2Cy^2,3AzH^3$ (Mills).
d. $CuCy^2,Cu^2Cy^2,4AzH^3$ (Duf.).
e. $CuCy^2,Cu^2Cy^2,6AzH^3$ (Duf.).

α $CuCy^2,2Cu^2Cy^2,H^2O$ (Duf.).
β $CuCy^2,2Cu^2Cy^2,2AzH^3,H^2O$ (Monthiers).
γ . . . . . .
δ $CuCy^2,2Cu^2Cy^2,4AzH^3$ (Hilkenkamp).
ε $CuCy^2,2Cu^2Cy^2,6AzH^3$ (Schiff e Bechi).

Pochi altri sali di cuprosonio sono analizzati, appunto per la difficoltà di averli in istato puro.

Molto più facilmente si ottengono i sali di *cupriconio*, del quale si ha anche l'*idrato*,

$$(Az^2H^6Cu)O,H^2O+aq.=Az^2\left\{\begin{matrix}Cu\\H^2\\H^2\\H^3\end{matrix}\right\}O,H^2O+aq.$$

Preparato ed analizzato da Kane. I suoi sali sono ordinariamente di colore azzurro o violetto, solubili nell'acqua, colla quale si decompongono lentamente alla temperatura dell'ebollizione. Sciolti negli acidi contenuti nei sali corrispondenti, si trasformano spesse volte in doppiosali di rame e di ammoniaca, per esempio:

$$(Az^2H^6Cu)Cl^2+2HCl=CuCl^2,2AzH^4Cl$$
$$(Az^2H^6Cu)SO^4+SH^2O^4=SCuO^4,S(AzH^4)^2O^4.$$

Le soluzioni ammoniacali di alcuni sali di cupriconio disgregano e sciolgono il cellulose.

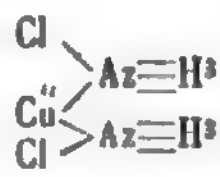
Dei sali di cupriconio i seguenti sono analizzati:

Solfato ..... $(Az^2H^6Cu)SO^4$ (Kane).
Cloruro ..... $(Az^2H^6Cu)Cl^2$ (Kane).
Silicato..... $Az^2H^6Cu.Si^2O^5$ (Schiff).
Tunstato ..... $Az^2H^6Cu.WoO^4+H^2O$ (Schiff).
Antimoniato .. $2(Az^2H^6Cu).Sb^2O^7+4H^2O$ (Schiff).
Pirofosfato.... $2(Az^2H^6Cu)P^2O^7+H^2O$ (Schiff).

Fosfato ..... $2(Az^2H^6Cu)\overset{\prime\prime}{Cu}P^2O^8$ (Schiff).
Arseniato ..... $Az^2H^6Cu.HAsO^4+H^2O$ (Schiff).

Solfocianato... $Az^2H^6Cu.2CAzS$ (Meitzendorff).
Ferrocianuro.. $2(Az^2H^6Cu)FeCy^6+H^2O$ (Bunsen, Monthiers).
Cobalticianuro $\left.\begin{matrix}2(Az^2H^6Cu)Cy^2\\CuCy^2\end{matrix}\right\}Co^2Cy^6+5H^2O$ (Zwenger).
Platocianuro.. $(Az^2H^6Cu)Cy^2,PtCy^2+H^2O$ (Knop e Schnedermann).
Cianurato ..... $(Az^2H^6Cu)H.C^3Az^3O^3+H^2O$ (Woeh.).
Acetato ..... $(Az^2H^6Cu)2C^2H^3O^2+H^2O$ (Schiff).
Maleinato..... $(AzH^6Cu)C^4H^2O^4+2H^2O$ (Buchner).
Succinato ..... $Az^2H^6Cu.C^4H^4O^4$ (Schiff).
Tartrato ..... $Az^2H^6Cu\ C^4H^4O^6$ (Schiff).
Stearato..... $Az^2H^6Cu.2C^{18}H^{35}O^2$ (Schiff).

Nei composti fino ad ora citati si trovano sempre due molecole di ammoniaca per ogni atomo di rame dei sali ramici, o per ogni atomo doppio (parimente bivalente) dei sali ramosi. Ora si conoscono ancora altri sali di cuprammonii, nei quali per ogni atomo o atomo doppio di rame si trovano *tre*, *quattro*, *cinque* e fino a *sei* molecole di ammoniaca. Questi composti si ottengono coll'aggiunta diretta di ammoniaca ai sali di cuprosonio o di cupriconio. Siccome un atomo o un atomo doppio di rame bivalente non può saldare insieme più di due molecole di ammoniaca, per esempio



cloruro di cupriconio,

e siccome, oltre al rame, non c'è altro corpo polivalente per poter servire ad ulteriore saldatura di molecole di ammoniaca, allora è chiaro che anche i composti con molte molecole d'ammoniaca devono considerarsi come diammine. Per formolare quei composti poliammonici non si può fare altra supposizione di quella, che l'ammoniaca aggiunta al cuprammonio si trasformi in ammonio a spese di un atomo d'idrogeno del cuprammonio medesimo, e che que-

(1) Diamo in quest'articolo un elenco dei sali di cuprammonio, col nome dell'autore dal quale sono stati descritti. La descrizione dei sali dovrà darsi ove si descrivono i sali corrispondenti di rame. In questo elenco si trovano quasi tutti i sali analizzati, con eccezione di tre o quattro composti analizzati negli ultimi anni nel laboratorio di Heintz a Halle, e dei quali la composizione non ci è presente. (Ugo Schiff).

Digitized by Google

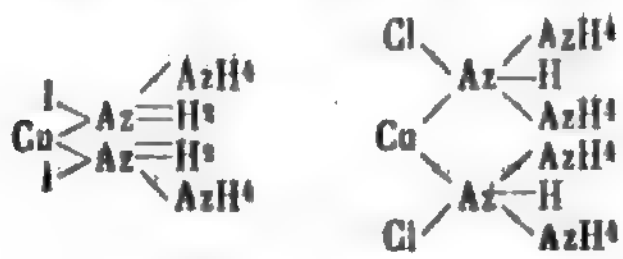
st'ammonio prenda nel tempo stesso il posto di quell'atomo d'idrogeno, e trasformi in tal modo il sale di cuprammonio in un sale di mono- di- tri- tetra-*ammicuprammonio*, per esempio:

$$\underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}Cu\\H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Br^2}_{\text{Bromuro di cupriconio}} + AzH^3 = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}Cu\\H\ AzH^4\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Br^2}_{\text{bromuro di ammicupriconio}} \text{ (Rammelsberg)}$$

$$Cu^2I^2 + 4AzH^3 = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}Cu^2\\(AzH^4)^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}I^2}_{\text{ioduro di diammicuprosonio.}} \text{ (Rammelsberg)}$$

$$CuCl^2 +^{\bullet} 6AzH^3 = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}Cu\\(AzH^4)^2\\(AzH^4)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Cl^2}_{\text{cloruro di tetrammicupriconio.}} \text{ (Rose).}$$

Dal punto di vista della mutua saturazione delle affinivalenze si deve ammettere che in questi casi più molecole d'ammoniaca si saldino insieme mediante le affinità così dette latenti dell'azoto:



Oltre ai composti ora citati, che sono unici della loro specie, si conoscono i seguenti composti con quattro e cinque molecole di ammoniaca. Essi si scompongono coll'acqua bollente più facilmente che i sali con minore quantità di ammoniaca. Le soluzioni ammoniacali di alcuni di essi agiscono sul cellulose.

Composti di diammicupriconio.

Idrato . . . . $(Az^4H^{12}Cu)O,H^2O + 3H^2O = Az^2\left\{\begin{matrix}Cu\\2AzH^4\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O,H^2O + aq$ (Malaguti e Sarzeau).

Solfato . . . . $(Az^4H^{12}Cu)SO^4$ (Berzelius).
Ioduro . . . . . $Az^4H^{12}Cu.I^2 + H^2O$ (Rammelsberg).
Bromato . . . . $Az^4H^{12}Cu.Br^2O^6$ (Rammelsberg).
Cloruro . . . . $Az^4H^{12}Cu.Cl^2 + H^2O$ (Kane).
Nitrato . . . . $Az^4H^{12}Cu.Az^2O^6$ (Kane).
Ferrocianuro. . $2(Az^4H^{12}Cu).FeCy^6 + H^2O$ (Monthiers).
Ossalato . . . . $Az^4H^{12}Cu.C^2O^4 + H^2O$ (Vogel).
Succinato . . . $Az^4H^{12}Cu.C^4H^4O^4$ (Schiff).
Tartrato . . . . $Az^4H^{12}Cu.C^4H^4O^6$ (Schiff).
Anisato . . . . $Az^4H^{12}Cu.2C^8H^7O^3$ (Schiff).

Composti di triammicupriconio.

Solfato. . . . . $(Az^5H^{15}Cu).SO^4 = Az^2\left\{\begin{matrix}Cu\\2AzH^4\\H.AzH^4\\H^2\end{matrix}\right\}SO^4$ (Rose).

Bromuro. . . . $(Az^5H^{15}Cu)Br^2$ (Rammelsberg).

Digitized by Google

Come l'ammoniaca, anche la metilammina, l'etilammina, e in generale tutte le ammoniache sostituite di proprietà basiche piuttosto forti possono combinarsi direttamente coi sali di rame, e formano poi dei cuprammonii sostituiti. Il solfato ramico dà, per es., coll'etilammina un sale cristallino molto igroscopico:

$$SCuO^4 + 2AzH^3.C^2H^5 = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}Cu\\2C^2H^5\\H^2\\H^2\end{matrix}\right., SO^4}_{\text{solfato di dietilcupriconio.}} \text{ (Schiff).}$$

Di tale proprietà partecipano anche le basi ammoniacali della serie aromatica. L'anilina, per es., forma dei composti cristallini col cloruro, solfato, nitrato ramico, e questi composti devono considerarsi come sali di *fenilocupriconio*, o sali di *cupranila*:

$$CuX^2 + 2C^6H^7Az = Az^2\left\{\begin{matrix}Cu\\2C^6H^5\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}X^2$$

e molti altri composti di sali ramici con sostanze azotate devono considerarsi in un modo analogo.

CUPROAMMONIACALE LIQUIDO (*chim. gen.*). — È la soluzione dell'ossido di rame nell'ammoniaca, e che si adopera come solvente del cellulosio, e con cui si prepara il cotone amorfo. Ne fu discorso particolarmente in CELLULOSA (vol. IV, pag. 101) ed in COTONE AMORFO (pag. 148 di questo volume).

CUPROSOACETILE (*chim. gen.*). — Nel vol. I di quest'Opera, a pag. 93, fu dato un cenno del composto che si forma tra l'acetilene e le soluzioni ammoniacali di rame, al massimo ed al minimo; in questo luogo ne sarà discorso con maggiori particolari, seguendo quanto ne fu detto da Berthelot e da altri chimici.

Una corrente di gas acetilene fatto giungere in una soluzione ammoniacale di biossido di rame, rimane assorbito a poco a poco; esso si scompone ed è combusto in buona parte, onde sulle pareti del recipiente si depone una materia carbonosa, mista con tenue quantità di acetiluro di rame e di ossido di cuprosoacetile.

Lo stesso acetilene condotto in una soluzione ammoniacale di protocloruro di rame dà nascimento ad un precipitato di color rosso di marroni, il quale è di ugual natura della materia detonante che fu ottenuta da Quet facendo gorgogliare nel liquido ammoniacale di protocloruro di rame quei gas che si producono dalla decomposizione dell'alcole amilico, e col mezzo del calore, e della scintilla elettrica. Boettger l'ottenne col gas illuminante nella detta soluzione cuprosoammoniacale.

Può aversi eziandio coll'acetilene nella soluzione ammoniacale di solfito rameoso, o nel protocloruro di rame sciolto col mezzo del cloruro di potassio; ma in questo secondo caso fa d'uopo che si aggiunga un pezzettino di potassa caustica, acciò l'acetiluro possa continuare ad ingenerarsi. Berthelot fece qualche sperimento per riconoscere sino a qual grado fosse sensibile la soluzione acquosa ammoniacale per manifestare l'acetilene, e trovò che ne rende palese $^1/_{100}$ di milligrammo misto coll'idrogeno. Se vi concorra l'aria, il reagente non ne dimostra l'esistenza che fino ad $^1/_{100}$ di milligrammo; indi, per ossidazione consecutiva, il precipitato formatosi scompare. Nell'acetiluro di rame Berthelot suppone che sussista un radicale metallico speciale, di cui ottenne l'ossido, il cloruro, il bromuro, l'ioduro, il solfuro, il solfito, ecc.

Cuprosoacetile, $\left.\begin{matrix}C^2(Cu^2)''H\\C^2(Cu^2)''H\end{matrix}\right\}$. — Non fu per anco isolato, ma Berthelot lo considera come presente nei composti ch'ebbe a studiare e di cui accennammo.

Ossido di cuprosoacetile, $\left.\begin{matrix}C^2(Cu^2)''H\\C^2(Cu^2)''H\end{matrix}\right\}O$. — Per prepararlo si fa precipitare coll'acetilene il protocloruro di rame ammoniacale e si lava il precipitato più volte, e per decantazione, con ammoniaca concentrata, finchè rimanga privo interamente di cloro. Si compiono i lavacri con acqua distillata.

L'ossido di cuprosoacetile è un precipitato fioccoso di colore rosso bruno, decomponibile dall'acido cloridrico bollente con formazione di acetilene e di protocloruro di rame.

Posto in contatto con una soluzione di acido solforoso, o con acido solforico diluito con un volume di acqua, e facendo bollire, si scompone lentamente e con difficoltà.

L'acido nitrico lo distrugge ossidandolo. Bollito con soluzione concentrata di sale ammoniaco, ne svolge a poco a poco dell'ammoniaca.

Non possiede costantemente la composizione assegnatagli di sopra; è poco stabile e si ossida facilmente. Allorchè piglia nascimento suol essere accompagnato da varii composti basici, da cui si può separare trattandolo coll'acido cloridrico freddo, che scioglie i detti composti, e saturando tale soluzione con ammoniaca caustica.

Quando si percuote fa esplosione; scaldandolo scoppia tra 95 e 120° con produzione di acqua, di rame, di carbonio, di anidride carbonica e traccie di

ossido di carbonio. Gli acidi acetico e solforico, la potassa e la soda a freddo non lo intaccano; una soluzione concentrata di cianuro di potassio lo scompone, per lo contrario, con isviluppo di un gas e formazione di un cianuro doppio di rame e di potassio. Scoppia ancora in contatto del cloro, del bromo o dell'iodio, lasciando un residuo di carbone. Misto col clorito di piombo, dà in iscoppio per poco che si confrichi.

La proprietà che possiede l'ossido di cuprosoacetile di scoppiare colla confricazione, spiega come avvenga talvolta che siano accadute esplosioni nel nettare tubi di rame per cui ebbe a passare per lungo tempo il gas illuminante. Ivi si forma il composto cuprosoacetilico tra l'acetilene contenuto nel gas, il rame del tubo e traccie d'ammoniaca; fatto che fu verificato dalle esperienze di Crora.

Cloruro di cuprosoacetile. — Si prepara facendo giungere a bolla a bolla il gas acetilene in una soluzione concentrata di cloruro rameoso nel cloruro di potassio. Il liquido ingiallisce dapprima assorbendo il gas, e ingenera un precipitato giallo di cloruro doppio di cuprosoacetile e di potassio, il quale diventa cristallino in breve tempo. Lavando per decantazione tale precipitato con cloruro di potassio in soluzione satura, va mutando di aspetto, passando all'arancio porpora, indi al rosso cupo. Allorchè la soluzione di cloruro di potassio che serve per lavacro non mostra più di contenere sale di rame, si riprende la lavatura con acqua distillata, finchè l'acqua non dia più reazione di cloro.

Il cloruro di cuprosoacetile è insolubile, di colore rosso cupo più che l'ossido, decomponibile dall'ammoniaca, che ne separa dell'ossido, dall'acido cloridrico bollente, che ne rigenera dell'acetilene, dall'acido nitrico, che ne svolge acido cloridrico.

Cloruro doppio di cuprosoacetile e di ammonio. — Si forma dalla soluzione del protocloruro di rame nel sale ammoniaco, in cui si fa giungere il gas acetilene. È di colore più cupo e più rapidamente decomponibile che non sia il sale corrispondente di potassio. Ha forma cristallina. Lavato con una soluzione concentrata di cloridrato d'ammoniaca fino ad eliminazione dei sali rameosi solubili, indi con acqua distillata, fornisce del cloruro di cuprosoacetile.

Ossicloruro di cuprosoacetile. — Si ottiene coll'acetilene ed il protocloruro di rame acido, saturato con lieve eccedenza di ammoniaca. Si lava con acqua distillata il precipitato.

Quel corpo che si designa comunemente col nome di acetiluro di rame consta in principal modo, stando al Berthelot, di ossicloruro di cuprosoacetile. Trattato coll'ammoniaca in eccesso perde a poco a poco il cloro che contiene.

Bromuro di cuprosoacetile. — Si forma coll'acetilene e il protobromuro di rame sciolto nel bromuro di potassio. Il liquido assorbe uno o due volumi di acetilene e dà nascimento al bromuro di cuprosoacetile e di potassio, che è di colore rosso marrone, e che lavato per decantazione con bromuro di potassio in soluzione concentrata, si converte in bromuro di cuprosoacetile di un bruno nerognolo. La lavatura è molto lunga; quando il lavacro è già privo di sale rameoso in soluzione, si deve protrarre ancora colla soluzione di bromuro di potassio, indi si finisce coll'acqua distillata.

Ossibromuro di cuprosoacetile. — Si forma trattando il bromuro di cuprosoacetile coll'ammoniaca, ovvero trattando coll'acetilene il bromuro cuprosopotassico, cui si aggiunse dell'ammoniaca. È di un colore rosso cupo, e somiglia all'ossicloruro.

Ioduro di cuprosoacetile. — È un magnifico composto di un color rosso di cinabro, più stabile dei sali precedentemente descritti, e che s'ingenera tra l'acetilene e l'ioduro rameoso sciolto nell'ioduro di potassio. Si lava l'ioduro di cuprosoacetile e di potassio formatosi, con soluzione satura d'ioduro di potassio dapprima, indi con acqua distillata. Per l'aspetto somiglia all'ioduro di mercurio, ma ne differisce per la sua insolubilità nell'ioduro di potassio. Coll'acido cloridrico bollente svolge dell'acetilene.

Ossiioduro di cuprosoacetile. — È di un colore rosso di mattone.

Ossicianuro di cuprosoacetile. — Il cianuro cuprosopotassico, o da solo o con aggiunta di ammoniaca, non assorbe che poco di acetilene; ma il protocianuro di rame sciolto nell'ammoniaca lo assorbe e dà origine all'ossicianuro, il quale è un precipitato giallo di castagno.

Solfuro di cuprosoacetile. — Si ottiene gittando l'ossido di cuprosoacetile in una soluzione acquosa d'idrogene solforato, che dev'essere in eccedenza, e vi si fa digerire. Succede la reazione, per cui la massa annerisce, si svolge un poco d'acetilene, s'ingenera del solfuro rameoso, indi null'altro più succede. Il solfuro di cuprosoacetile così preparato contiene del solfuro rameoso; trattandolo coll'acido cloridrico bollente, svolge idrogeno solforato ed acetilene.

Solfito basico di cuprosoacetile. — È un precipitato di un rosso di mattoni, prodotto dall'acetilene in una soluzione di solfito cuprosoammonico con lieve eccesso d'ammoniaca.

Questo sale è decomposto dall'acido cloridrico con isviluppo d'acetilene, ed è ossidato dall'acido nitrico che ne ingenera dell'acido solforico. Berthelot non potè ottenerlo dall'ossido di cuprosoacetile, fatto digerire per un'ora con soluzione acquosa di acido solforoso.

CUPROSOALLILE (*chim. gen.*). — L'allilene è assorbito abbondantissimamente dal cloruro cuprosopotassico in soluzione; il liquido ingiallisce, indi depone un precipitato cristallino, di colore giallo-

Digitized by Google

gnolo, il quale lavato per decantazione con cloruro di potassio in soluzione, indi con acqua distillata, ritiene una proporzione notevole di cloro. Berthelot ne dedusse l'esistenza del *cloruro di cuprosoallile*.

Il protoioduro di rame sciolto nell'ioduro di potassio assorbe pure l'allilene e dà un precipitato il quale, lavato con ioduro di potassio e indi con acqua, fornisce un corpo giallo che contiene dell'iodio. L'allilene è assorbito anche dal protoioduro di rame sciolto nell'ioduro di potassio con aggiunta di ammoniaca, formando un precipitato verde di pomo, il quale si trasforma rapidamente in un corpo giallo analogo al precedente, ma che quando sia ben lavato non contiene più d'iodio: si suppone che sia l'ossido di cuprosoallile, a cui si riesce eziandio col protocloruro di rame ammoniacale e l'allilene, lavando poscia il precipitato con soluzione di sale ammoniaco e con acqua.

CUPROSOLFURI (*chim. gen.*). — Solfuri multipli, contenenti essenzialmente del rame, che furono scoperti e studiati da Schneider.

Cuprosolfuro cuproso-potassico,

$$K^2Cu^3S^6 = K^2S, 3\overset{''}{Cu}{}^2S + {}^2\overset{''}{Cu}S.$$

Si prepara facendo fondere e tenendo in fusione per qualche minuto una mescolanza di 1 p. di rame in polvere, 6 p. di carbonato di potassa e 3 p. di solfo. Si ripiglia la massa con acqua, la quale lascia indisciolte delle laminette quadrangolari, splendentissime, di un azzurro di acciaio e della data composizione.

È inalterabile dall'acqua e dall'aria; attaccabile a mala pena dall'acido cloridrico; decomponibile dall'acido stesso quando è concentrato. Scaldandolo in corrente d'idrogeno perde 1 atomo di solfo, ed il residuo è attaccabile dall'acido cloridrico molto diluito, che lascia del solfuro rameoso come residuo. Siccome il solfuro rameoso è irriducibile dall'idrogeno, e tale è pure il solfuro di potassio, perciò il solfo perduto deve derivare da solfuro ramico.

Quando si tratta con soluzione di nitrato d'argento, piglia il bianco di questo metallo senza che muti di forma, ed il residuo reagisce come farebbe una mescolanza di solfuro di argento e di argento metallico.

Stando alla quantità di nitrato di argento adoperata, la reazione si esprime con

$$\left.\begin{matrix} K^2S \\ 3Cu^2S \end{matrix}\right\} 2CuS + 18AgAzO^3 = 2KAzO^3 + 8\overset{''}{Cu}(AzO^3)^2 + 6Ag^2S + 6Ag.$$

Cuprosolfuro cuproso-sodico,

$$Na^2Cu^3S^3 = Na^2S, \overset{''}{Cu}{}^2S, \overset{''}{Cu}S.$$

Come apparisce dalla formola, possiede una composizione diversa da quella del composto cuproso-potassico, sebbene si ottenga co' medesimi ingredienti e nelle stesse proporzioni. È in prismi microscopici, di un nero azzurro, che attraggono l'umidità dell'aria decomponendosi in parte. L'acido cloridrico lo intacca. Scaldandolo si fonde al di sotto del calore rovente, ma senza che si scomponga, qualora si operi in recipiente chiuso: se in contatto dell'aria, si accende e brucia. Scaldato nell'idrogeno perde $^1/_6$ del solfo.

Cuprosolfuro cuproso-ferroso-potassico,

$$K^2FeCu^3S^4 = K^2S, FeS, Cu^2S, CuS.$$

Combinazione che si produce per la fusione di una mescolanza di 10 a 5 p. di rame in polvere, 3 parti di ferro, 72 p. di carbonato di potassa e 72 p. di solfo. La materia fusa quando si tratta con acqua lascia indisciolte delle laminette cristalline, di colore cangiante dall'azzurro al rosso. Scaldata in corrente d'idrogeno, si sdoppia in solfuro di potassio, solfuro ferroso e solfuro rameoso.

Schneider gli attribuì la formola data di sopra, per la conformità cogli altri cuprosolfuri precedenti, quantunque fosse eziandio rappresentabile da $2K^2S, 3Cu^2S, Fe^2S^3$.

Cuprosolfuro cuproso-ferroso-sodico. — Si ottiene come il precedente, ed ha l'aspetto di laminette bronzate, con isplendore metallico.

CURAÇAO (*liquor.*). — Uno dei liquori più apprezzati, pe' suoi effetti stomatici, pel sapore e per la fragranza gradevole, che lo rendono ricercato e di uso frequente, specialmente per coloro che hanno d'uopo di stimolare le forze digerenti. Si dà eziandio il nome di curaçao alla scorza di arancio amaro, quale è fornita pure dal commercio.

La vera scorza del curaçao d'Olanda (paese in cui si fabbrica il liquore più stimato e di maggiore finezza che si conosca) proviene da una specie particolare dell'arancio amaro, crescente nelle Barbade nell'isola di Curaçao, e che cade dall'albero prima che sia maturo. È in quarte parti, verdognole al di fuori, spesse, dure, compatte, di odore forte e persistente, di sapore amaro molto aromatico. Ve ne ha di proveniente dai frutti maturi, e che fu mondato in Olanda dalla polpa bianca interna, ed è in forma di scorze sottilissime, quasi ridotte alla parte esterna, di un giallo rossigno, aromaticissime.

L'Italia, la Provenza e la Spagna forniscono pure delle scorze di arancio amaro e *curaçao*, e copiosamente tanto, che mentre è difficile averne della vera dal commercio olandese, si riscontra frequentissima l'altra, detta *curaçao comune*. Se ne ha della grossa e della sottile, ora verdognola, ora gialla, e di aroma

Digitized by Google

leggiero. Il curaçao a fettuccia manca della parte bianca, ed i liquoristi gli danno la preferenza.

Quando si voglia adoperare la scorza di arancio amaro per farne del liquore, fa d'uopo scegliere quella di qualità migliore, e possibilmente quella detta d'Olanda. Dapprima si deve preparare lo spirito di curaçao, del meno fino pel liquore ordinario, e del più fino pel liquore di maggiore delicatezza. Pel primo si procede come segue:

Scorza di curaçao di qualità comune	7 chil.,500 gr.
Scorza di arancio dolce	2 » 750 »
Alcole di 85° centes.	60 litri.

Si macerano nell'acqua fredda le scorze finchè siano rammollite, e si toglie la parte bianca; si fanno infondere nello spirito di vino per 24 ore entro il bagno maria; si distilla e si rettifica lo stillato in modo da ottenere 50 litri di prodotto.

Se la scorza fu mondata dal bianco e smerciata in fettuccie, si modificheranno le dosi, pigliando, cioè, 1 chil. di fettuccie di curaçao ed 1 chil. 665 gr. di fettuccie di arancio dolce, con 60 litri di alcole di 85° centes. per ottenere 60 litri di prodotto.

Volendo spirito di solo curaçao di Olanda, si prenderà:

Scorze di vero curaçao di Olanda .	10 chil.
Alcole di 85° centes.	75 litri.

Si procederà come fu detto in precedenza, macerando le scorze nell'acqua, levando il bianco, ecc., e si distillerà per ricavare 50 litri di prodotto: i 25 litri rimanenti si useranno per una distillazione successiva.

Quanto alle diverse qualità che si fabbricano del curaçao, daremo le ricette più apprezzate, cominciando da quella di costo minore.

Qualità ordinaria.

Spirito di curaçao ordinario	8 litri
Alcole di 85° centes. . .	17 litri
Zucchero	12 chil., 500 gr.
Acqua di fonte	66 litri.

Si scioglie lo zucchero nell'acqua, si chiarifica all'occorrenza, si mescono gl'ingredienti, si colorisce col caramele (*vedi* CARAMELE [COLORI DAL], *chim. tecn.*) e con un poco di colore da curaçao.

Qualità mezzo fina.

Spirito di curaçao ordinario . . .	12 litri
Infusione di curaçao (1)	15 centil.
Alcole di 85° centes.	15 litri
Zucchero	25 chil.
Acqua	55 litri.

(1) Per l'*infusione*, vedi più innanzi.

Si colora con 1 litro di colore da curaçao, e qualora pendesse troppo al rosso, gli si darà il giallo con qualche goccia di acido tartarico in soluzione. Occorrendo si aggiunge un poco di colore di caramele.

Qualità fina.

Spirito di curaçao d'Olanda	25 litri
» di arancio (2) . .	7 litri
Infusione di curaçao . .	25 centil.
Colore pel curaçao sopraffino	4 litri
Zucchero	43 chil., 750 gr.
Acqua.	35 litri.

Si riduce il rossigno del liquore al giallo cupo con qualche goccia di acido tartarico.

Qualità sopraffina (vecchia ricetta).

Scorza di curaçao d'Olanda . .	5 chil.
Aranci freschi (giallo)	80 in num.
Alcole di 85° centes.	84 litri.

Si tengono le scorze del curaçao nell'acqua fredda, e se ne toglie la parte bianca; si fa infondere la parte gialla ritrattane col giallo degli aranci freschi nell'alcole per ventiquattr'ore; si distilla e si rettifica raccogliendone 36 litri di stillato, e si aggiungono 16 chil. di zucchero raffinato bianco, sciolto in 22 litri di acqua. Fatta la mescolanza e fredda che sia, si aggiungono ancora 4 litri di colore alcolico, 30 centil. d'infusione di curaçao, e tant'acqua da formare 100 litri di liquore, che poi si chiarifica con colla e si feltra dopo riposo.

Il curaçao sopraffino deve avere un colore giallo cupo, al quale effetto vi si mesce qualche goccia di acido tartarico.

L'infusione di curaçao induce un certo amarognolo, che piace, nel liquore, e se ne può accrescere o diminuire la dose a norma dei gusti.

Qualità bianca.

Spirito di curaçao, fino	25 litri
Spirito di arancio	12 litri
Amaro (3)	1 litro
Zucchero bianco	66 chil.
Acqua per fare 100 litri di liquore.	

Qualità sopraffina (ricetta moderna).

Scorza di vero curaçao d'Olanda .	25 chil.
Alcole di 85° centes.	50 litri.

Si comincia dal macerare le scorze nell'acqua per averne separata la parte gialla dalla bianca; si tiene infuso il giallo nell'alcole a freddo per qualche giorno,

(2) Per lo *spirito di arancio*, vedi più innanzi.
(3) Vedi più innanzi.

Digitized by Google

si distilla e si spinge l'operazione in modo da ritrarre 39 litri di prodotto, avvertendo che si deve distillare il solo alcole in cui fu macerato il giallo, e che questo si lascia nel barile in cui si fece la macerazione. Rettificati i 39 litri dello stillato, si riversano sul giallo e si macera di nuovo per 24 ore, si decanta e se ne ha l'*amaro*, che si pone entro damegiane e si tiene a parte.

Al giallo due volte macerato si aggiungeranno:

Gialli di arancio freschi . .	6 chil., 250 gr.
Scorza in fettuccie, secca .	3 chil., 125 gr.

Indi vi si verseranno 75 litri di alcole di 85° cent. per ottenere altrettanto di spirito aromatizzato, che si rettifica.

Ciò predisposto, si mesceranno, per 104 litri di liquore:

Spirito aromatizzato. . .	14 litri
Spirito di scorza in fettucce	10 litri
Amaro	6 litri, 25 centil.
Tintura	da 4 a 5 litri
Zucchero bianco. . . .	56 chil.
Acqua	14 litri.

Si chiarifica col latte, usandone 1 litro per ogni ettolitro.

Essendo necessario che si conosca la composizione dello spirito di scorze a fettuccie e lo spirito di arancio e la tintura, ne riportiamo le ricette:

Spirito di scorze a fettuccie.

Scorze a fettuccie	9 chil.
Alcole di 85° centes.	50 litri.

Si distilla in una o due volte, conforme alla grandezza dell'alambicco, aggiungendo al totale 40 litri di acqua; si ridistilla per ottenere 50 lit. di prodotto.

Spirito di aranci.

Aranci freschi	8 chil.
Alcole di 85° centes.	31 litro
Acqua per distillare	30 litri.

Si distilla e si rettifica lentamente per ottenere 30 litri di prodotto.

Tintura o colore pel curaçao.

Si prende un barile con doppio fondo, e il fondo interno dev'essere a distanza di 10 cent. dal fondo esterno e pertugiato. Si empie di fernambuco, che si stratifica spolverizzandolo con carbonato di soda, e questo in piccola proporzione, cioè di 50 grammi per un barile della capacità di 50 a 60 litri. Si aggiungono 30 gr. di acido tartarico, e si copre collo spirito aromatizzato sopraffino, la cui preparazione fu descritta in principio.

Curaçao secondo la ricetta olandese.

Scorze di curaçao d'Olanda . .	5 chil.
Gialli di aranci freschi	80 in num.
Alcole di 35° centes.	60 litri.

Si procede come fu esposto per la qualità sopraffina, e se ne ritraggono 40 litri di spirito profumato, a cui si aggiungeranno:

Infusione di curaçao.	60 centil.
Colore alcolico di fernambuco . .	4 litri
Zucchero raffinato bianco . . .	50 chil.
Acqua comune	22 litri.

Infusione di curaçao.

Scorze di curaçao d'Olanda . . .	5 chil.
Alcole di 85° centes.	10 litri.

Si pestano le scorze quali sono, si fanno infondere per 8 a 10 giorni, si chiarifica e si feltra.

Altri colori pel curaçao.

Quando si tratta delle qualità mezzo fina e sopraffina del curaçao si usano le composizioni seguenti:

Pel liquore mezzo fino.

Legno di Brasile	2 chil.
» di Fernambuco.	2 chil.
Cremore di tartaro	60 gr.
Alcole di 85° centes.	10 litri.

Si stratificano i due legni alternamente, spolverizzando col cremore entro olla di arenaria o gres; si aggiunge l'alcole e si lascia in macerazione per otto giorni. Si spilla, si versa nuovo alcole, e si seguita fino ad esaurimento. L'ultimo spillato, cioè il poco colorito, serve per un'operazione successiva.

Colore pel curaçao sopraffino.

Fernambuco di prima qualità. . .	4 chil.
Cremore	60 gr.
Spirito di curaçao sopraffino . . .	10 litri.

Si opera come sopra. Un altro bel colore si fa come segue:

Fernambuco	2 chil.
Acqua	16 litri
Carbonato di potassa	6 gr.
Allume di Rocca polverizzato . .	90 gr.
Cremore	60 gr.

Si scioglie il carbonato di potassa nell'acqua e si scalda a bollitura entro caldaia di rame; si aggiunge il fernambuco e si continua a bollire finchè il liquido sia ridotto a metà; si toglie dal fuoco e vi

Digitized by Google

si mesce il cremore e l'allume; si passa per setaccio di crine.

CURARINA, $C^{10}H^{5}Az$? (*chim. gen.*). — Principio attivo del curaro. Per estrarlo Boussingault e Roullin fecero bollire con alcole il curaro polverizzato, feltrarono, aggiunsero un poco di acqua e distillarono per ricuperare l'alcole. Il residuo acquoso fu decantato e scolorito col mezzo del carbone animale, e indi precipitato colla noce di galla, Fu raccolto su feltro il precipitato, lavato, stemperato e scaldato ad ebollizione con un poco di acqua, ed aggiuntovi acido ossalico fino a dissoluzione. Dal precipitato fu tolto il tannino col mezzo della magnesia; fu svaporato il liquido a secco; ripigliato il residuo con alcole; questo svaporato fino a secchezza, e pel residuo fu compiuta la disseccazione nel vuoto.

Pelletier e Persoz procedettero per altra maniera. Fatto l'estratto alcolico e trattato coll'etere, lo disciolsero ne l'acqua e versarono soluzione di sottoacetato di piombo nel liquido acquoso. Feltrarono, precipitarono coll'idrogeno solforato il piombo sciolto nel liquido, decolorarono, scacciarono l'acido acetico facendo bollire con acido solforico diluito con alcole; tolsero colla barita l'acido solforico; l'eccedenza della barita con una corrente di acido carbonico; feltrarono e svaporarono a secco.

La curarina è in massa amorfa, giallognola, cornea, translucida se in istrato sottile. È deliquescente, solubilissima nell'acqua e nell'alcole, insolubile nell'etere, di sapore amarissimo e di reazione alcalina. Scaldandola s'incarbonisce e svolge densi vapori, che si sublimano in parte. Dall'acido nitrico è colorata in rosso di sangue; dall'acido solforico in azzurro caratteristico.

Preyer trasse dalle diverse qualità di curaro il principio attivo più puro che non coi metodi descritti in precedenza, e l'ottenne cristallizzato. Trattò il curaro coll'alcole bollente, distillò il liquore alcolico, riprese con acqua distillata il residuo; feltrò; precipitò con bicloruro di mercurio; lavò il precipitato e lo scompose coll'acido solfidrico, il quale rende libero il cloridrato di curarina, che si purifica col mezzo di cristallizzazione ripetuta.

La curarina di Preyer è in prismi quadrilateri ed incolori, di sapore amarissimo, igroscopici, solubili in qualsivoglia proporzione nell'acqua e nell'alcole, poco solubili nel cloroformio e nell'alcole amilico, insolubili nell'etere, nel cloroformio, nella benzina e nel solfuro di carbonio.

Combinandosi cogli acidi forma de' sali di sapore amarissimo, taluno atto a cristallizzare, altri non cristallizzabili. Sono noti soltanto il cloridrato, il solfato e l'acetato.

Pelikan osservò che sperimentandola col bicromato di potassa e l'acido solforico, col ferrocianuro di potassio e il detto acido, e col perossido di piombo, dà quelle reazioni che sono fornite anche dalla stricnina. Sottoposta all'elettrolisi, produce, come la stricnina, un coloramento rosso al polo positivo.

CURARINA (PSEUDO-) (*chim. gen.*). — Principio immediato che sarebbe stato estratto insieme colla oleandrina dal *nerium leander*. Leukowsky per ottenerlo prese le foglie della pianta, le esaurì con acqua, concentrò il liquido e lo precipitò col tannino. Lavò poscia con acqua fredda il precipitato, e lo fece digerire con soluzione acquosa di tannino, affinchè tutta la pseudocurarina fosse trasformata in tannato, perchè in tale combinazione si discioglie nell'acqua. Bollì la soluzione con un poco di litargirio in polvere fina, a separarne quel tanto di oleandrina aderente e l'acido tannico, poi svaporò a consistenza sciloppo sa e digerì con etere a togliere le ultime traccie dell'oleandrina. Ripigliando con alcole il residuo, dopo il trattamento etereo, feltrando il liquido alcolico e svaporando, si ha libera la pseudocurarina.

È incristallizzabile, solubile facilmente nell'alcole e nell'acqua, insolubile nell'acqua; non è volatile, è assolutamente inoffensiva. Si combina cogli acidi e forma de' sali incristallizzabili. Col bicloruro di platino e con quello di mercurio dà nascimento a composti insolubili.

CURARO (*chim. gen.*). — Sostanza estrattiva di cui i selvaggi dell'America meridionale sogliono intingere le loro freccie per renderne mortali le ferite, e si trae, secondo che narrano alcuni autori, dalla *strychnos toxifera*, di cui fanno l'estratto col mezzo dell'acqua. Viene in commercio entro calebassi od in orcioletti di argilla, in forma di un estratto nero, solido, lucente, fragile, di aspetto resinoso, riducibile in polvere nera. Ha sapore amaro; scaldandolo si accende e arde di fiamma rosso-gialliccia, svolgendo vapori che spandono odore sgradevole. Si scioglie per buona parte in rosso cupo nell'acqua calda e fredda; scarsamente nell'alcole assoluto, facilmente nell'alcole acquoso; poco nell'etere, che sembra gli tolga una materia grassa. Stando ad alcuni, non possiede reazione nè acida nè alcalina; altri dicono che la sua soluzione acquosa è acida. Gli alcali non lo precipitano. Il tannino, per lo contrario, lo precipita in bianco giallastro, ed il precipitato si discioglie nell'alcole e negli acidi.

Claudio Bernard sperimentò i curari contenuti nei calebassi e quelli degli orcioletti di argilla, ed osservò essere i primi meno potenti dei secondi. Parecchie varietà di curaro differivano di poco nell'azione attossicante; altre distavano d'assai dalle precedenti, tanto da risultarne una diversità di gagliardia, come 1 a 6, cioè i curari migliori erano sei volte più efficaci dei più deboli.

Per conoscere da qual pianta fosse estratto il curaro, Bernard si volse al Museo di storia naturale

by Google

di Parigi, e specialmente ai professori Brongniart e Tulasne. N'ebbe tre frutti della *paullinia cururu*, e ne preparò un estratto, che produsse sulle rane dei sintomi uguali a quelli che fa nascere il curaro americano.

Il curaro contiene un principio attivo, la *curarina*, una materia grassa, una materia colorante rossa, una resina e ceneri silicee ed argillose.

È un veleno possente quando si intrometta sotto la pelle per mezzo di puntura, di modo che si possa mescolare col sangue; la sua azione, che annienta le facoltà del sistema nervoso, è rapidamente mortale. Introdotto pel tubo digerente, non produce effetti sinistri se non qualora fosse in dose strabocchevole. Sebbene provenga da uno *strycnos*, nondimeno opera in modo opposto di quanto fa la stricnina, la quale è un veleno tetanico.

Alvaro Reynoso trovò che i migliori antidoti del curaro sono il cloro ed il bromo, e similmente i bromuri e gl'ioduri: l'iodio si dimostra meno efficace. L'acido nitrico è meno efficace ancora, e l'acido solforico, consigliato da Fontana, non opera che contraendo e indurendo i tessuti, perciò impedendo che continui l'assorbimento.

Fu proposto come antidoto della stricnina; fu amministrato contro il tetano traumatico, talvolta fortunatamente, e tal altra senza ritrarne vantaggio di sorta; fu consigliato eziandio contro l'idrofobia.

In qualche trattato si legge che il curaro del commercio è diverso, secondo le origini; quello del Messico e della Guiana deriverebbe da una liana poco conosciuta; quello del Brasile dalla *strychnos toxifera* e conterrebbe stricnina e tannino; avrebbesi anche un curaro asiatico, che si estrarrebbe da una specie di ortica.

CURARO (*farm.*). — Fu proposto e tentato l'uso del curaro nelle nevrosi convulsive, ed in ispecie contro il tetano; ma per riuscire ad effetto utile fa d'uopo essere certi della qualità del medicamento, essendo che il commercio ne fornisce di più varietà. Si fa comunemente una soluzione di 1 gr. di curaro in 10 gr. di acqua stillata, e poi s'inietta con una siringa decimale ipodermica in dose di 0gr.,10 a 0gr.,20 per iniezione, o, qualora si tratti di tetano traumatico, si versa sulla piaga direttamente. Da qualche fatto notato dagli autori parrebbe che l'applicazione non fosse rimasta senza utile risultato.

CURARO E CURARINA (*chim. tossic.*). — Il curaro e la curarina sono due veleni potenti, quando siano introdotti nel circolo sanguigno per via d'intromissione sottocutanea; e il primo è venefico per la curarina che contiene, dacchè, spogliato che ne sia per mezzo dei solventi, rimane perfettamente innocuo.

La curarina è di tale efficacia tossica, che, al dire di Preyer, non si hanno altre sostanze perniciose che quasi la pareggino; Pelikan uccise un coniglio in brevissimo tempo introducendone 5 centigr. sotto la pelle. Cl. Bernard dalle prove eseguite sugli animali ne conchiuse che è venti volte più attiva del curaro. Un milligrammo di curarina sciolto in acqua, ed iniettato sotto la pelle di un coniglio robusto, uccise l'animale rapidissimamente, mentre abbisognarono 20 milligr. di curaro, pure in soluzione ed iniettato, per uccidere un secondo coniglio di peso uguale a quello attossicato colla curarina.

Augusto Voisin ed Enrico Liouville studiarono in modo particolare quale sia l'effetto del curaro e del suo principio attivo sugli animali, e con quali mezzi si possano scoprire nel caso che fossero stati inoculati ad iscopo malvagio.

« Le indagini fisiologiche, dicono essi, dimostrarono che il curaro è eliminato per via delle orine, e noi confermammo il fatto colle ricerche chimiche, colle esperienze eseguite sugli animali, valendoci delle orine di ammalati a cui era stato amministrato il curaro, per ingestione, come medicamento. Ma è questo un mezzo per l'accertamento del veleno, che non può bastare al perito giudiziario, sia pel tempo in cui si raccoglie la secrezione orinaria, sia per la tenue dose che fosse stata introdotta nell'organismo, sia perchè la violenza degli effetti avesse già prevenuta la secrezione orinaria.

« Volendo adunque passare ad una maniera d'investigazione più sicura, ci volgemmo a scoprirlo nei visceri. La dose letale per un coniglio, introducendolo per iniezione, non oltrepassa i 3 milligr.; per un adulto ne occorrono 15 centigr. La grande differenza delle dosi ci condusse a tentare d'iniettarne 13 centigr. in un coniglio e 10 in un altro, procedendo con legature per ritardarne l'assorbimento. Morti i due animali, il secondo più lentamente del primo, ne togliemmo i visceri, che furono affidati a Roussin per le ricerche occorrenti. Egli li esaurì con lavacri replicati, prima con acqua stillata, indi coll'alcole di 95° centes., poi furono tagliuzzati minutamente, e posti separatamente entro cassule, al bagno maria, fino alla loro perfetta disseccazione.

« Compiuta la disseccazione, si esaurì il residuo con alcole puro di 95° centesim., si unirono i liquori alcolici, si feltrarono, si svaporarono al bagno maria, si ripigliò il residuo con acqua fredda, si feltrò, si svaporò di nuovo. Sul nuovo residuo si replicò il trattamento medesimo, e in fine si ridisciolse l'ultimo residuo in pochi centimetri cubi di acqua.

« Le soluzioni derivanti dalle due operazioni pesavano da 6 a 7 grammi, avevano il colore del legno di acaiù ed erano trasparenti. Sperimentate sui conigli e sulle ranocchie col metodo ipodermico, condussero a dimostrarvi l'esistenza del curaro.

« Volendo controllare coi reattivi chimici gli ef-

Google

fetti fisiologici per verificare l'esistenza del curaro, non si riesce a verun risultato che sia di qualche valore, per cui farà d'uopo valersi soltanto degli sperimenti sugli animali.

« Dovendo adunque trarre partito di questi, si procederà ad instituire le prove sui cani, sui conigli, sulle ranocchie, valendosi dell'iniezione sottocutanea, facendo prove di confronto con una data quantità di curaro di ben nota efficacia.

« Quando nell'animale fu iniettato il residuo estrattivo dei visceri, introducendovelo o tutto od in parte, si esaminerà con attenzione quali siano i sintomi che si rendono manifesti: diventa immobile, gli è impossibile di fuggire, o tutt'al più si trascina, essendo paralizzato immediatamente nelle parti posteriori. Succedono tosto de' brividi, piccole convulsioni cloniche generali, tremiti ondulatorii qua e là, e che indi si diffondono per tutto il corpo; poscia immobilità maggiore, onde conserva la posizione in cui sia messo; flacidezza generale; accelerazione notevole delle inspirazioni e dei battiti del cuore, che talvolta sono irregolari; e in ultimo, se muore, un aumento dei fenomeni descritti, oltre a doppia esoftalmia, iniezione delle congiuntive, ipersecrezione di lagrime, variazioni vivaci e grandi della pupilla, aumento del calore centrale, nel retto o nella vagina, e periferico nelle orecchie e nella faccia, ed in ultimo la cessazione della vita perchè la respirazione vien meno.

« Se la quantità del curaro propinata nell'esperienza non fosse bastevole a cagionare la morte, in allora i contrassegni dell'avvelenamento non cresceranno di forza nel loro prolungarsi, dureranno più tempo e l'animale andrà ricuperandosi a poco a poco, tornerà a muoversi, e ciò a termine circa di due o di tre ore. Nei giorni seguenti nulla apparirà di quanto ebbe a soffrire. Ma qualora sia morto, facendo subito l'autopsia, si vedrà che il cuore seguita a battere; l'elettricità rivelerà immediatamente, pei piccoli animali, in ispecie per le rane, che i nervi motori non sono eccitabili dalla corrente, mentre avranno conservata la contrattilità elettrica i muscoli dello stesso luogo; negli animali grossi si osserveranno pochi indizii degni di nota; negli uni e negli altri i nervi sensitivi avranno conservata la loro attitudine a reagire. Si dovrà cercare di stabilire con certezza la natura e qualità dei sintomi descritti, indi si potrà fare il trapasso all'esplorazione del veleno coi reattivi chimici.

« Dapprima s'investigherà se nelle orine dell'animale si riscontri materia zuccherina, la cui formazione è provocata dal curaro; ma non si potrà trovare che due ore dopo l'amministrazione per iniezione sottocutanea, od in forma di clistere nell'intestino retto.

« Se poi l'avvelenamento fosse stato prodotto dalla curarina, si dovrebbe esplorare il residuo dei trattamenti alcolici ed acquosi 1° coll'acido solforico puro e concentrato, che darebbe una colorazione azzurra; 2° coll'acido nitrico, che produrrebbe un color di porpora; 3° col bicromato di potassa e l'acido solforico, d'onde svilupperebbesi un bel viola. Ma la sola reazione coll'acido solforico puro è speciale della curarina; le due rimanenti sono fatte manifeste anche dalla stricnina. Se tuttavolta si proceda od abbiasi proceduto ad esperienze fisiologiche, in allora può aversi la certezza che si tratta di curarina, qualora i sintomi dell'avvelenamento corrispondano a quelli designati per la detta sostanza ».

Operando come fu partitamente divisato, non può restare dubbio di sorta, che il curaro od il suo principio attivo, qualora furono somministrati e produssero effetti mortali o gravi inconvenienti, possono essere scoperti e determinati dal perito chimico, a lume e testimonio della giustizia inquirente.

CURARO (EFFETTI FISIOLOGICI DEL) (*chim. fisiol.*). — Il curaro agisce sull'animale come un potente veleno. Alonzo Martinez, Artsinck e Salvator Gilius pretesero che l'influenza venefica del curaro si estendesse a tutto il regno organico; le esperienze più esatte dimostrarono che pei vegetali e per alcuni animali inferiori detta sostanza riesce affatto innocua.

Tutti i vertebrati in circostanze opportune risentono l'azione tossica del curaro. Il Fontana ammise che non vale a dar la morte alla vipera; ma Stennius (1853) e Bernard (1865) giunsero a risultati diversi. Si può spiegare questa contraddizione ponendo mente che il Fontana esperimentava sulle vipere nella stagione invernale, che per trovarsi in ibernazione resistono assai meglio all'azione dei veleni.

Watterton fece molte esperienze per istudiare l'azione fisiologica del curaro. Vide morire un bue di grossa mole, colpito da tre freccie avvelenate, con segni di paralisi generale. Un'asina ferita da un dardo dei Macussi perdette i sensi; fu richiamata in vita colla respirazione artificiale; ma solo dopo un anno potè ricuperare una perfetta salute. Legò strettamente un arto ad un asino, ed in una scalfittura al di sotto della legatura introdusse il veleno. L'animale mangiava e camminava normalmente; levato il laccio dopo un'ora, moriva in dieci minuti (Watterton, *Excursions en Amérique*).

De la Condamine e Don Ulloa pensarono che il curaro coagulasse il sangue. Humboldt ritenne che l'azione venefica si dirigesse sul sistema muscolare; Bezold, che si limitasse solo al cuore; Orfila, che la morte avvenisse per paralisi dei muscoli volontarii; Fontana, per un disordine dinamico. Opinioni gratuite e contraddittorie.

A Claudio Bernard spetta la gloria di avere pel primo scoperta la vera azione fisiologica propria del

curaro, dimostrando che esso paralizza il sistema nervoso motore, risparmiando le proprietà fisiologiche dei muscoli e degli altri elementi istologici. Egli si valse del curaro come un mezzo di analisi fisiologica per risolvere la questione dell'*irritabilità Halleriana*, e per istabilire un'intrinseca differenza fra i nervi di senso e i nervi di moto.

Le prime esperienze più semplici del Bernard lo indussero a concludere che il curaro produce un'alterazione profonda nelle proprietà del sistema nervoso. Gli animali avvelenati morirono per un progressivo e rapido esaurimento, senza dar segni di dolore e di convulsioni. Nei mammiferi genera sovente alcune passeggiere convulsioni nei muscoli cutanei prima che insorga la paralisi motrice. Queste convulsioni, osservate dal Vella ne' suoi primi tentativi fatti col curaro, e che gli facevano porre in dubbio la natura del veleno, debbono unicamente attribuirsi all'accumulo di acido carbonico nel sangue, della qual cosa è facile persuadersi col mezzo della respirazione artificiale, la quale impedisce che sopravvengano questi movimenti, e li arresta se già erano apparsi, come ha dimostrato lo Schiff.

Ulteriori esperienze del Bernard valsero a determinare la natura della lesione nervosa prodotta dal curaro. Uccise due rane, una colla decapitazione, l'altra col curaro, preparò poi di ciascuna il treno posteriore, mettendo allo scoperto i nervi lombari. Eccitando colla pinzetta elettrica i nervi lombari della rana decapitata, immediatamente i muscoli si pongono in convulsione; mentre lo stesso stimolo recato ai nervi lombari della rana curarizzata non determinano alcuna contrazione. Dunque il curaro distrugge l'eccitabilità nervosa. Quindi applicò direttamente lo stimolo sui muscoli delle due rane, e determinò in entrambe vivissime contrazioni. Dunque nella rana curarizzata la contrattilità muscolare esiste, mentre l'eccitabilità nervosa è distrutta. La eccitabilità nervosa pertanto è un fenomeno distinto dalla contrattilità muscolare, perchè possono esistere separatamente l'una dall'altra. Si può, in una parola, col curaro stabilire un'analisi fisiologica di ciascuna di esse.

Con un altro esperimento il Bernard dimostra che il curaro, il quale distrugge l'azione nervosa nei muscoli, conserva, al contrario, più lungamente la contrattilità muscolare. Egli legò ad una rana i vasi che vanno ad un arto posteriore, e poi avvelenò la rana col curaro. L'arto legato in questo caso rappresentava la rana decapitata dell'esperimento precedente, il resto la rana avvelenata. Dopo dieci minuti dall'avvelenamento, la rana presentava una specie di rigidezza cadaverica più forte nelle membra anteriori. Galvanizzando i muscoli, messi a nudo nelle tre membra avvelenate, si scorgono ancora deboli contrazioni fibrillari, che mancano affatto nei muscoli dell'arto non avvelenato. Si deduce da questo esperimento, che l'azione del curaro aumenta la persistenza della contrattilità muscolare; ma altri esperimenti hanno dimostrato che questo effetto proveniva da che i muscoli dell'arto non curarizzato non ricevevano più sangue per effetto della legatura dei vasi.

Avendo concluso che il curaro distrugge l'eccitabilità nervosa, risparmiando la contrattilità muscolare, rimaneva al Bernard ad indagare se questo veleno attacca egualmente ambedue gli ordini di nervi, sensitivi e motori, oppur no. La classica esperienza dello avvelenamento così detto *parziale* risolve questa interessante questione. Mediante una legatura al ventre di una rana, passata sotto i plessi lombari, il Bernard separa qualunque rapporto vascolare fra il treno anteriore e posteriore, conservando intatti i soli rapporti nervosi. Poi avvelena l'animale nel treno anteriore, e succeduto l'effetto tossico, stimola meccanicamente i nervi sensitivi del treno avvelenato, ed osserva energici movimenti riflessi soltanto nel treno posteriore, in cui non ha avuto luogo l'effetto del curaro. La mancanza di movimenti riflessi nel treno avvelenato prova la perduta eccitabilità dei nervi motori nel medesimo, e il prodursi i moti riflessi nel treno non avvelenato attesta la persistenza dell'azione fisiologica dei nervi sensiferi nella parte avvelenata, perchè attraverso la comunicazione nervosa spinale fra i due treni è passato l'eccitamento.

Questo esperimento è stato ripetuto, verificato e variato da tutti i principali fisiologi. Vulpian sostituisce all'eccitante meccanico, e elettrico, l'eccitante chimico *stricnina;* avvelenando la metà anteriore della rana, unita alla posteriore solamente pei nervi, col curaro, e questa con un sale stricnico. Kölliker preserva dall'avvelenamento un solo membro od un solo muscolo. L'effetto è sempre il medesimo.

Kölliker ha osservato di più che il curaro non influisce sulla proprietà dei tronchi nervosi. Egli stacca i due muscoli *gemelli* col rispettivo tronco nervoso dalle zampe di una grossa rana. In un vetro da orologio, in cui è disposta una soluzione di curaro, immerge il tronco nervoso di uno di questi muscoli; in altro vetro simile immerge invece il muscolo, lasciando il nervo fuori del liquido. L'eccitazione galvanica portata sul nervo bagnato di curaro determina forti contrazioni muscolari; il medesimo stimolo applicato al nervo il cui muscolo trovasi in immediato contatto del veleno rimane senza effetto.

Era sembrato al Bernard e ad altri che la proprietà motoria dei nervi si estinguesse, per effetto del curaro, dai filamenti nervosi terminali verso i centri, contrariamente a quello che accade nella

morte fisiologica. Sembrava una prova di ciò l'esperienza dell'*intossicamento parziale*, in cui si verifica la paralisi dei nervi motori ovunque il sangue avvelenato può circolare liberamente, e nessuna lesione di esso laddove il sangue non può affluire, sebbene i relativi filamenti nervosi avessero potuto risentirne per l'estremità centrale in continuità di rapporti anatomici col midollo spinale. Ma successive esperienze di Enrico De-Renzi, Moroni ed altri, a cui fecero adesione gli stessi Bernard e Kölliker, dimostrano invece che anche nella curarizzazione i nervi motori perdono la loro eccitabilità dal centro alla periferia, benchè l'azione tossica si eserciti sulle parti periferiche del sistema nervoso. Infatti i muscoli della rana curarizzata, che più non rispondono alla galvanizzazione della midolla spinale, entrano in contrazione allorchè lo stimolo è portato direttamente sulle radici dei nervi lombari, e quando i nervi lombari più non rispondono, talvolta si provocano ancora energiche contrazioni dell'arto galvanizzando lo sciatico, e così via di seguito. Dunque, sebbene il nervo motore riceva la influenza venefica del curaro per la sua estremità periferica, tuttavia è per l'estremità centrale ch'egli comincia a perdere le sue proprietà. Come possa accadere questo fatto, è tuttora oscuro.

Il curaro, prodotta la paralisi dei nervi di moto, progredisce colla sua azione tossica sugli altri elementi nervosi centrali e periferici. Infatti, nel caso dell'esperienza dell'avvelenamento parziale, i moti riflessi, che dapprima sono assai intensi nell'arto non avvelenato, in seguito si vanno a poco a poco indebolendo, fino a sopprimersi del tutto.

Questa soppressione dell'azione riflessa non dipende dall'essersi spenta completamente l'eccitabilità dei nervi motori destinati a trasmettere ai muscoli l'eccitazione motrice generatasi nei centri di riflessione. Infatti, esplorando direttamente l'eccitabilità del nervo sciatico dell'arto allacciato, si destano contrazioni gagliarde. La mancanza adunque dell'azione riflessa deve rintracciarsi o nelle successive alterazioni avvenute nei nervi sensitivi, o nel centro di riflessione, o in ambedue. Da quale di queste cagioni dovrà farsi dipendere la prima scomparsa dell'azione riflessa? Questo quesito è nuovo in fisiologia, ed è stato recentissimamente risoluto dallo Schiff. Egli inietta ad una rana una forte dose di curaro, previa legatura di un arto, non compreso il cordone nervoso, poi lascia protrarre lo stato paralitico ad alto grado, talchè nella zampa legata, dopo una viva irritazione meccanica o chimica, si desti ancora un movimento riflesso. Poi pratica la decapitazione della rana, oppure la recisione del midollo allungato dal midollo spinale. Se l'azione riflessa su accennata si genera nella sostanza grigia del midollo spinale, quest'ultima operazione dovrebbe aumentarne notevolmente l'intensità. Lo Schiff nota invece che, dopo la decapitazione, i pochi movimenti superstiti nell'arto legato non pur si accrescono, ma si sopprimono affatto. Dunque conclude che la riflessione non aveva luogo nel midollo spinale, ma nel midollo allungato; che nell'ultimo periodo dell'avvelenamento per curaro l'eccitabilità dei nervi sensibili sopravvive a quella del centro di riflessione spinale, e che delle tre attribuzioni che competono al midollo spinale, non gli rimane che quella delle trasmissioni sensitive. L'analisi fisiologica si arresta a questo punto, non essendo più possibile seguire l'influenza progressiva del curaro sulle altre parti del sistema nervoso.

Il meccanismo della morte per curaro è di facile comprensione. La paralisi, che basta per sè sola a troncare l'esistenza dell'animale, è la paralisi dei nervi respiratorii, di cui l'asfissia è la conseguenza inevitabile. Colla respirazione artificiale si riesce a salvare l'animale curarizzato, praticandola per tutto il tempo necessario all'eliminazione del veleno. Ciò dimostra che la morte accade per asfissia, e spiega perchè gli animali più facili ad asfissiarsi sono anche i più sensibili all'azione del curaro. L'asfissia sopraggiunge lentamente, a misura che l'ossigeno viene a mancare agli elementi istologici.

D'inverno gli animali a sangue freddo respirano con somma lentezza; quindi muoiono meno celeremente, od anche sopravvivono all'ingestione di alte dosi di curaro, che nell'estate produrrebbero la morte. La maggiore o minore prontezza della morte per curaro dipende quindi dal bisogno più o meno grande che l'animale può avere di ossigeno.

L'intima azione del curaro sui diversi elementi istologici è tuttora un mistero; ma esistono esperimenti da cui è lecito dedurre che la prima azione di contatto del curaro sui nervi di moto è più fisica o dinamica che chimica. Il Vella ottenne la neutralizzazione degli effetti del curaro mediante la stricnina. Egli sperimentò in due diversi modi la contemporanea azione dei due tossici: 1° avvelenando gli animali per ingestione di stricnina nello stomaco e poi iniettando per la vena giugulare dosi successive di curaro di mano in mano che si presentavano gli accessi tetanici stricnici; 2° iniettando nel sangue degli animali una miscela di stricnina e curaro. Nel primo caso gli accessi tetanici cedono, per ricomparire più tardi, ed essere nuovamente neutralizzati da successive iniezioni di curaro nel sangue, fino alla salvezza compiuta dell'animale, che non si ha prima di sette od otto ore di attento esperimento; nel secondo modo di operare l'animale sopporta l'azione contemporanea dei due veleni senza convulsioni nè rilasciamenti muscolari. Le dosi di stricnina nei diversi esperimenti propinate furono verificate mortali, amministrate isolatamente agli stessi ani-

mali. Tutto il secreto della esatta riuscita di questi delicatissimi esperimenti è forse la giusta misura in cui vanno adoperati i due veleni nei diversi individui animali; questa è la più probabile cagione per cui il Moroni ripetendo le stesse esperienze non giunse ad ottenere che una sola volta e assai incompletamente i buoni risultati conseguiti dal Vella nei numerosi tentativi fatti in proposito.

Quale può essere la spiegazione di questi fatti? Non possono dipendere da una neutralizzazione chimica dei due veleni, perchè il Piria dimostrò non aver luogo. Il Vella ammise fra i due veleni una specie di *neutralizzazione fisiologica*. Invero, riflettendo che il curaro sospende l'azione tetanica della stricnina, e quindi evita la causa della morte, che è l'asfissia; d'altra parte la stricnina agendo per via riflessa sui nervi motori, elide direttamente l'azione paralizzante del curaro sugli stessi. Durante poi la reciproca sospensione degli effetti tossici dei due veleni, essi si vanno ossidando ed eliminando dal sangue, finchè cessa ogni pericolo di avvelenamento. Se dunque si giunge a salvare l'animale dallo avvelenamento dei due tossici, gli è perchè la prima azione di contatto del curaro sui nervi di moto, e della stricnina sui nervi di senso, è più dinamica che chimica. Però, se questo contatto si prolunghi di troppo, finisce coll'alterare l'intima struttura degli elementi nervosi. Infatti lo stesso Vella ha trovato che la *neutralizzazione fisiologica* che si ottiene di 2 milligr. di stricnina con 15 milligr. di curaro non riesce egualmente, aumentando colla debita proporzione i due veleni, ma che vi ha un limite oltre al quale non si ha più neutralizzazione, ed avviene la morte dell'animale, ora coi fenomeni paralitici del curaro, ora coi fenomeni tetanici della stricnina.

Circa gli effetti del curaro sulla rigidità cadaverica e sulla putrefazione, dagli sperimenti del Moroni risulta che questo veleno non esercita alcuna marcata influenza sulla prima, ma che ritarda alquanto la seconda.

Oltre gli sperimenti fisiologici sugli animali col curaro, esistono numerosi tentativi fatti in quel gruppo di malattie designato col nome generico di *neurosi*, più o meno oscure nella loro patogenesi. Fra queste neurosi, la più formidabile è principalmente il *tetano*, malattia quasi sempre letale, che ha fatto pensare al curaro come mezzo terapeutico. Il primo a concepirne l'idea ed a sperimentarlo in Europa e, per quanto si sappia, nei due mondi, fu il prof. Luigi Vella, nel 1859, all'ospedale militare francese di Torino in tre individui colpiti da vero tetano traumatico. Di questi tre, due erano morenti, tuttavia provarono qualche sollievo alle loro tremende angoscie; il terzo, che era un sergente ferito alla battaglia di Magenta, benchè gravissimo, guarì per l'effetto del curaro, e tanto bastò perchè, comunicata all'Istituto di Francia la prodigiosa cura, incoraggiasse i chirurghi ad usare come mezzo terapeutico questo veleno, e per dimostrare la razionalità di quest'applicazione. Nel corso di pochi anni i tentativi fatti col curaro nel tetano, e che sono stati pubblicati, hanno raggiunto un bel numero. Da una statistica dei tetanici trattati col curaro, compilata fino dal 1868 dallo Schivardi di Milano, si ricava che, di trentasei casi, si sono ottenute diciassette guarigioni, nove miglioramenti e dieci morti. Al Vella si presentò nel 1862 in Modena una seconda volta il caso di un tetanico per causa traumatica minacciato da asfissia e che insigni medici credevano spacciato, nel quale l'applicazione del curaro fu quella che lo ridonò alla vita. Se si considera che prima dell'applicazione di questo rimedio il tetano era riguardato generalmente come malattia intrattabile e novantotto in cento casi, micidiale, questo risultato deve considerarsi come molto importante, ed incoraggiare i pratici a farne più larga applicazione sulle orme tracciate dal Vella, dal Chassaignac, dallo Spencer-Wells, dal Gherini, Concato, Moroni, Monti, Lewell, Polli ed altri parecchi.

Anche nella *rabbia canina* fu preconizzato opportuno l'uso del curaro per sedare almeno gli orrendi spasimi con cui si associa questa gravissima infezione. Ma i tentativi fatti finora dallo stesso Vella a Torino e a Genova, dal Polli a Milano, e da diversi altri medici d'Italia e di Francia, non hanno dato alcuna guarigione, e non hanno nemmeno dimostrata efficace questa droga per attenuare i sintomi convulsivi.

Non altrettanto si deve concludere dei pochi tentativi fatti finora col curaro nella epilessia dal Thiercelin, Benidikt, Voisin, Lionville, ecc., e duole veramente vedere che in questa terribile malattia non abbia ricevuto più estesa applicazione. Di venti cure di epilettici col curaro, raccolte dal Moroni nel 1867, cinque sembrano guariti sotto l'uso endermico di questa droga, dodici rimasero d'esito definitivo incerto, e tre migliorarono. Tanto dovrebbe pur essere bastevole ad animare i medici in questa brutta malattia.

Sono registrati negli annali di medicina alcuni tentativi col curaro in casi di *spasmi parziali* idiopatici e sintomatici. Nello *spasmo facciale* si è pubblicata una guarigione ottenuta dal dottor Gualla di Brescia in un individuo che, dietro cause reumatiche, fu colto da spasmi convulsivi violenti e pertinaci alla guancia destra. Sperimentata l'inutilità di altri comuni mezzi, si ricorse al metodo endermico del curaro, e poscia ad inoculazioni coll'ago da innesto nella muscolatura della guancia. Insistendo in queste pratiche, si raggiunse in pochi giorni la guarigione. In altro caso di *spasmo facciale sintomatico*

e ricorrente, trattato dal dott. Luciani (vedi *Rivista medica di Bologna* del 1868) col curaro per uso ipodermico colla siringa del Pravaz, si ebbe che nei giorni in cui si praticava l'iniezione non si presentava l'accesso spastico, ritornava però, sebbene di minor forza, nei giorni in cui si ometteva la pratica a titolo di esperimento. Lo stesso dottore Luciani ottenne collo stesso mezzo la completa e pronta guarigione di un *blefarospasmo idiopatico* ostinato, che aveva resistito a tutti gli altri mezzi impiegati. Incoraggiato da questo successo, ne tentò l'applicazione anche in tre altri individui affetti da semplice blefarospasmo sintomatico (*fotofobia*), ma gli effetti non furono che palliativi e passeggieri.

Esistono alcuni casi di *convulsioni cloniche isteriche* in cui si è pur tentato l'uso del curaro, e il felice risultato ottenuto nella giovine quindicenne isterica da sette mesi, riferito dal dott. Giacomo Rizzi di Brescia, che l'osservò curata a Bologna nella clinica del prof. Concato, attesta come anche l'isterismo possa talvolta offrire un'utile indicazione del curaro, sicchè sempre meglio si avvalori il metodo curativo per la prima volta immaginato ed eseguito nel tetano traumatico dal nostro Vella.

Infine un'importante applicazione del curaro fu con pieno successo tentata dal dott. Augusto Corona in un caso di avvelenamento col *solfato di stricnina* ingerito da un farmacista di Modena. In esso, malgrado l'emesi procurata col tartaro stibiato, vennero in scena imponenti sintomi degli effetti tetanici della stricnina, che 3 centigr. di curaro iniettati col metodo endermico fugarono interamente, e il paziente fu salvo.

CURASSINA (*chim. tecn.*). — Olio minerale fornito dal commercio russo, che si usa per l'illuminazione, e che fu esaminato da Tuttschev. Non è altro che il petrolio di America.

CURCAS PURGANS e **CURCAS MULTIFIDA** (*chim. gen. e farm.*). — Il *curcas purgans* è un albero della famiglia delle euforbiacee, che fu descritto da Anderson nella metà del secolo scorso. Stando al Guibourt, cresce spontaneo in tutti i paesi caldi ed alquanto umidi dell'America, e secondo il Silva si riscontra in abbondanza in certi luoghi dell'Africa, in ispecie nell'arcipelago del Capo Verde. Ha la grandezza del fico, è molto ramoso e frondoso, e contiene un sugo nero, latteo, viroso. Produce frutti grossi come una noce, ovoidi, un poco carnosi, formati da una cassula rossigna o nerognola, che nel seccare diventa coriacea, trigono-tondeggiante, e che si apre in tre valve loculoidi. Per ciascuno scompartimento si trae un seme, la cui forma è quella del seme di ricino, nerognolo, unito, lucente, col mandorlo coperto di pellicella bianca, in cui si veggono spesse volte delle paglinole cristalline. Tre mandorle bastano per promuovere copiose evacuazioni. In Europa si usa di raro, perchè giungono irrancidite. Se ne spreme un olio acre e drastico.

I semi del curcas si incontrano non di raro in commercio. Per chilogrammo si ottengono 265 gr. di un olio incoloro, fluidissimo, che nondimeno depone molta stearina. Differisce dall'olio di ricino per la sua poca solubilità nell'alcole, dacchè occorrono 24 p. di alcole assoluto per isciogliere una parte. È purgativo nella dose di 8 a 12 goccie.

La *curcas multifida* (*iatropha multifida* L.) è pianta dell'America meridionale, e contiene un sugo vischioso; acre, amaro e limpido. I semi sono grossi come avellane, tondeggianti, angolosi dal lato interno, con episperma liscio, marmorizzato grosso, e la mandorla è bianchiccia, molto purgativa.

R. D. Silva studiò l'olio del *curcas purgans*, detto *olio di purgueira* nei possedimenti portoghesi dell'Africa occidentale. Lo saponificò colla potassa, e n'ebbe per distillazione un liquido complesso, infiammabile, di odore aromatico gradevole, le cui porzioni più volatili (formate esse pure di varii prodotti) sono molto copiose. Rettificandolo n'ebbe dell'alcole essilico che passò fra 178 e 180°; liquido incoloro, di gradevole fragranza, un po' oleoso, che ingiallì alla luce, non si sciolse nell'acqua, ma si sciolse nell'alcole comune e nell'etere, e col sodio svolse idrogeno lasciando forbitissimo il metallo, come fu osservato da Bouis per l'alcole caprilico.

L'olio spremuto dal *curcas purgans* contiene una porzione notevole di azoto.

CURCUMA (*Radix curcumæ*, *Terra merita*) (*chim. gen.*). — È la radice dell'*amomum curcuma*, pianta che cresce spontanea nelle Indie orientali, nel Madagascar, in Cina e nelle Isole Barbade; si coltiva a Tabago, a Giava, a Batavia, ecc.; quella del Bengala è più stimata. È grigia o gialla all'esterno, aranciata o rossa nell'interno, di odore forte, di sapore caldo ed aromatico; contiene in abbondanza il principio colorante.

Si sogliono distinguere due sorta principali di curcuma, la *lunga* e la *rotonda*, e fu creduto che derivassero da piante diverse. Guibourt ebbe a verificare che se per la forma e pel volume differiscono, nonpertanto possono derivare da una stessa pianta, sebbene si conoscano più qualità di piante che danno la curcuma.

Il commercio, stando al Guibourt, fornisce quattro varietà di curcuma:

1° La *curcuma rotonda*, che è in tubercoli rotondi, ovali o turbinati, della grossezza di un uovo di piccione o più ancora, di un giallo sporco al di fuori, e coll'apparenza quasi della gomma gotta nell'interno. Da Giava e da Sumatra giunge eziandio della curcuma tonda, non mondata dai tronchi delle radichette e di colore grigiastro al di fuori.

2° La *curcuma oblunga*. È in tubercoli allungati,

Digitized by Google

ma pel colore esterno e l'interno e per altre proprietà fisiche appartiene manifestamente alla qualità d'onde deriva la curcuma rotonda.

3° La *curcuma lunga*. Ha forma di tubercoli cilindrici, più lunga e più sottile della precedente, non avendo grossezza maggiore del dito mignolo. È grigia e talvolta un poco verdognola al di fuori, gialla di raro. Nell'interno è molto bruna, quasi nera, con odore aromatico vivo, somigliante a quello del zenzero, di sapore aromaticissimo, non amaro, anzi dolcigno.

4° Finalmente si ha dal commercio una quarta varietà in tubercoletti tondeggianti, della grossezza di un'avellana, spesso didimi, e coi contrassegni di due stipi fogliacei, e cogli altri caratteri generali delle varietà già descritte.

Pelletier e Caventou analizzarono la *curcuma lunga* e ne ottennero:

Una materia colorante gialla,
Una materia colorante bruna,
Un poco di gomma,
Un olio volatile nero ed aromatico,
Della fecola amidacea,
Della materia legnosa,
Un poco di cloruro di calcio.

John analizzò pure la curcuma e ne estrasse:

Un olio volatile giallo	1,0
Una resina di un giallo bruno . . .	12,0
Gomma	14,0
Fibra legnosa	57,0
Sali.	5,0
	89,0

La materia colorante gialla della curcuma fu detta *curcumina* (*vedi*).

Gajewsky (1870), trattando la radice di curcuma col solfuro di carbonio, n'estrasse un *olio ossigenato*, avente il punto di bollitura fra 240 e 260°, e che all'analisi diede 80,2 di carbonio per 100, e 10,0 d'idrogeno; e Kachler (1870), esaurendo con acqua la detta radice, e ripigliandola col solfuro di carbonio, ottenne un olio di colore giallo-rosso, denso, lievemente aromatico, emulsionabile cogli alcali senza che vi si disciogliesse. Tentò di separarne la materia colorante, ma senza riuscirvi; lo trattò coll'amalgama di sodio ed acqua, e passò al giallo paglierino; lo sottopose alla distillazione e si decompose in parte, fornendo un liquido mobile e de' vapori non condensabili, senza prodotti amilici. Analizzandolo gli fornì 79,8 di carbonio per 100, e 9,6 d'idrogeno. Pare adunque che non fosse diverso dalla sostanza oleosa estratta da Gajewsky.

Spogliata dell'olio la radice, la riprese con alcole concentrato, e n'ottenne il 6 per 100 di una resina bruna, solubile per $^3/_4$ nell'etere, e possedente le reazioni della curcumina di Daube.

Oltre alla curcumina, la curcuma contiene un'altra materia colorante e traccie di un alcaloido (Gajewsky).

La radice della *canna speciosa*, pianta che è frequente nelle Indie occidentali, vuolsi che sia non diversa dalla curcuma nel sapore, nell'odore, e per le reazioni chimiche.

Stando all'*Enciclopedia Giapponese*, si avrebbe un'altra curcuma, detta *yo-kin*, la cui pianta darebbe fiori bianchi, e la cui radice, grossa come un dito e lunga 2,5 cent., avrebbe striscie trasversali come quelle della cicuta. Sarebbe stimatissima nella Cina.

La curcuma cede difficilmente il proprio principio colorante all'acqua, mentre lo abbandona con prontezza all'alcole, etere, olii grassi ed essenziali.

La tintura alcolica di curcuma precipita in rosso coi sali di stagno, in rosso di marrone coll'acetato di piombo, in giallo rossigno coi sali di mercurio, e si colora di bruno coi sali di ferro.

Il giallo della curcuma imbruna cogli alcali, passa al rosso cogli acidi concentrati minerali, non muta cogli acidi più deboli o diluiti.

CURCUMA (ESSENZA DI) o **CURCUMOLO** (*chim. gen.*). — La curcuma polverizzata e stemperata nell'acqua si distilla col mezzo di una corrente di vapore; si raccoglie lo stillato acquoso, a cui sopranuota l'olio essenziale; si separa dall'acqua sottostante, e si rettifica entro una stortina a temperatura crescente. Le prime goccie passano fra 130 e 135°; una quantità notevole tra 220 e 250°, al quale ultimo grado comincia la bollitura; a qualche grado di più avviene decomposizione con grande rigonfiamento.

Qualora si mantenga la temperatura fra 230 e 245°, rimane nel fondo della storta un liquido vischioso, bruno, terebintinaceo, di odore acre. Quello che passò fra 230 e 250° fu sottoposto all'analisi, e le cifre ottenute corrisposero alla formola $C^{10}H^{15}O$. Bolley, sotto la cui direzione Suida e Daube esaminarono l'essenza di curcuma, preferì di attribuirle la formola $C^{10}H^{14}O$, che pure rappresenta il carvolo ed il timolo, supponendo non irragionevolmente che l'idrogeno eccedente, quale fu trovato nell'analisi, si debba ad un idrocarburo che distilli a 130°, e di cui rimanga una certa quantità commista coll'essenza.

L'olio essenziale di curcuma potrebbesi adunque denominare *curcumolo*, e sarebbe isomero col carvolo. Warrentrapp osservò pel carvolo, che, trattato con soluzione alcolica di solfuro d'ammonio, fornisce un prodotto cristallino; Bolley verificò che il curcumolo collo stesso reattivo dà nascimento eziandio ad una materia solida e cristallina.

Ha odore aromatico forte, che somiglia a quello

10 AGO 1872

dell'olio essenziale dell'assenzio di Giudea; e però differisce dall'odore speciale della curcuma, d'onde si estrae.

CURCUMA (CARTA REATTIVA DI) (*chim. anal.*).— La materia colorante gialla della curcuma è squisitamente sensibile all'azione degli alcali, passando ad un colore rosso-bruno, per cui la carta che ne è tinta e la tintura alcolica sono tra i reattivi più frequenti usati in laboratorio, per norma se un liquido possegga la reazione degli alcali liberi, o no. Serve anche per l'acido borico, ed anzi è uno speciale reattivo per esso, dacchè volge al giallo aranciato vivace, e quando vi sia un altro acido libero in mescolanza, il mutamento all'aranciato riesce più manifesto, ed anzi ha del rossigno.

Per preparare la carta di curcuma si fa una tintura alcolica della radice polverizzata, si feltra, e vi si intingono le liste di carta bianca, che poi si stendono su filo teso, acciò si asciughino. La carta rimane colorata di giallo; e vuole essere conservata in vaso di vetro di bocca larga, asciutto ed a tappo smerigliato, ed in luogo oscuro, dacchè l'umidità e la luce la fanno alterare; coll'umido imbruna; colla luce sbiadisce e si stinge.

Allorquando si tocca in qualche punto con una soluzione alcalina la carta di curcuma, tosto vi apparisce una colorazione rosso-sanguigna cupa, la quale passa al bruno cupo in breve tempo, perdendo il tono rossigno. Se si bagna la macchia con un liquido acido, il bruno si dilegua a poco a poco, e qualora il contatto dell'alcali non fu protratto troppo oltre, ritorna il giallo di prima; nel caso opposto il colore bruno passa ad un olivigno sporco. Tra la curcumina e l'alcali si forma adunque una combinazione colorata di rosso, che può essere distrutta immediatamente da un acido, ma che si altera in breve tempo pel contatto dell'aria, assorbendo ossigeno.

Coll'acido borico le cose procedono in maniera differente. Toccando la carta di curcuma con soluzione di acido borico puro, si ha una macchia di un giallo arancio vivace senza riflesso rossigno, nè si modifica quand'anche si lavi con acqua fredda. Se si bagna con un altro acido, la reazione è più palese; onde toccandola con una soluzione borico-solforica o borico-cloridrica, il rosso si svolge più manifesto, e non tarda di far passaggio al porpora, perdendo il riflesso giallognolo, e ciò in ispecie quando si mette a seccare. Se poi si lava la carta e si tocca con un liquido alcalino, si ottiene un bell'azzurro fugacissimo e che volge al grigio sporco; per la quale reazione occorre tuttavia che l'azione dell'acido borico sulla curcumina sia stata perfetta.

CURCUMA (*chim. tecn.*). — La materia colorante della curcuma (*curcumina*) essendo molto fugace, perchè si altera e sbiadisce all'aria ed alla luce, sebbene fornisca de' gialli di buona apparenza, nondimeno è usata di raro nella tintura. Si fissa direttamente sulla seta, sulla lana e sul cotone, tanto che basta passare i filati od i tessuti in una decozione bollente della radice perchè ne rimangano tinti. E il colore si può fissare ugualmente stampando con una soluzione alcolica od acetica di curcumina, e vaporizzando. Persoz ottenne pure de' risultati sufficienti stampando con emulsione fatta di carbonato di soda e di curcumina nell'olio irrancidito. Dopo la disseccazione si passa in bagno acido.

Quando si fissano sulla seta, per via di stampa, mordenti di ferro e di allumina, e si passa in bagno di brasile o di curcuma, le parti mordanzate si colorano di rosso e di nero formati dalla brasilina, ed il fondo rimane tinto di giallo dalla curcuma.

I Cinesi se ne valgono per la tintura della seta in giallo, al quale effetto versano acqua bollente sulla curcuma, lasciano in quiete, decantano, inacidiscono col sugo di cedro la decozione e v'immergono la seta. È il giallo meno costoso ma più fugace che si abbia.

Se ne giova ancora per colorare di giallo il legno, la carta, il burro, le pomate. Gl'Indiani ne tingono il viso ed anche la pelle de' loro corpi.

CURCUMINA (*chim. gen.*). — Sostanza gialla particolare, contenuta nella radice di curcuma. Quantunque fosse studiata accuratamente da Vogel, Pelletier ed altri, tuttavia è imperfettamente conosciuta.

Per estrarla dalla curcuma, si polverizza questa, si fa bollire con acqua affine di sciogliere la gomma ed altre materie solubili, si tratta il residuo coll'alcole bollente, si feltra e si pone a svaporare il liquido alcolico, e si fa digerire con etere l'estratto ottenuto, svaporando poi a blando calore la soluzione eterea. Rimane la curcumina mista con tenue quantità di olio essenziale, da cui può essere separata, almeno in parte, collo sciogliere nell'alcole, precipitarla coll'acetato di piombo, decomporre il precipitato stemperato in acqua coll'idrogeno solforato, ripigliare il precipitato di curcumina e di solfuro di piombo coll'etere bollente, il quale discioglie la sola curcumina (Vogel).

Un'altra maniera di preparazione consiste nel trattare col solfuro di carbonio la curcuma, dopo bollita con acqua e ben seccata; il solfuro scioglie le materie grasse e resinose e volatili, senza che s'impadronisca della curcumina. Si può riprendere il nuovo residuo o coll'alcole bollente o con una liscivia alcalina. Nel primo caso si svapora a secco e si digerisce con etere, che scioglie la curcumina; nel secondo si neutralizza l'alcali coll'acido cloridrico, si raccoglie il precipitato che ne nasce, si secca e si digerisce pure con etere. Per maggiore purificazione si procede come fu detto di sopra, coll'acetato di piombo, idrogeno solforato, etere, ecc.

La curcumina è amorfa, translucida, di colore

by Google

cannella, gialla in polvere, fusibile a 40°, insolubile nell'acqua, solubile nell'etere, nell'alcole, negli alcali e negli acidi concentrati. Le soluzioni alcaline sono di colore rosso bruno. Esponendola alla luce solare smarrisce gradatamente di colore e passa ad un giallo bianchiccio. Ha un peso specifico superiore a quello dell'acqua; in soluzione alcolica è precipitata dalla gelatina; sottoposta alla distillazione, si scompone per intero.

Tutto ciò che fu esposto fino ad ora si riferisce alla curcumina non perfettamente scevra di materie eterogenee, e quale si adopera (senza che per questo uso si tratti coll'acetato di piombo e l'idrogeno solfato) nella stampa delle tele; ora aggiungeremo quanto posteriormente si operò per ottenerla interamente purificata.

Suida e Daube (1868) tentarono di conseguirla libera affatto dall'olio essenziale, col premettere alla estrazione, secondo il processo di Vogel, la distillazione con una corrente di vapore della radice polverizzata, e modificando pur anco il trattamento posteriore coll'acetato di piombo. Eglino non eseguirono una sola precipitazione coll'acetato neutro, ma più precipitazioni successive, dapprima col detto acetato neutro, indi coll'acetato basico, e videro che i primi precipitati erano di un giallo più puro e inodori, gli ultimi di un giallo aranciato e coll'odore dell'olio essenziale. Separando la curcumina dal primo precipitato, risultò di un giallo schietto, meno dal secondo e dal terzo; di un tono aranciato dal quarto e dal quinto. La prima si fondeva a 97°; la seconda a 95°; la terza a 89°; la quarta a 58° e la quinta a 48° cent. Ridisciolta la curcumina delle tre prime precipitazioni, e ripetendo le operazioni più volte coi due acetati di piombo, n'ebbero curcumine che si fondevano solo a 100°, ed anche solo a 120°.

L'analisi dimostrò loro che più era elevato il punto di fusione, più conteneva di carbonio e d'idrogeno e meno di ossigeno, e si persuasero che a conseguire un prodotto puro, il metodo delle precipitazioni successive e parziali non conduceva allo scopo. Daube da solo, due anni dopo (1870), riuscì finalmente a preparare la curcumina pura e cristallizzabile. Si comincia a distillare la radice con vapore d'acqua per discacciare l'olio essenziale, e si lava il residuo con acqua bollente finchè nulla più ceda di solubile e colorato; si secca e si esaurisce colla benzina, da cui, per evaporazione, la curcumina si deposita impura in croste cristalline e di un rosso aranciato. La benzina non ne discioglie che $^1/_{2000}$, ma è il solo liquido che se ne impadronisca senza sciogliere nel tempo medesimo la resina, da cui la curcumina, ottenuta cogli altri processi, risultava costantemente inquinata.

Si ripiglia coll'alcole freddo il prodotto fornito dalla benzina, che lascia indisciolti de' fiocchi gialli, si feltra e si tratta con soluzione alcolica di sottoacetato di piombo, in quantità tale che il liquido mantenga una lieve reazione acida. Si raccoglie il precipitato piombico, si stempera nell'acqua, si decompone coll'idrogeno solforato, si ridiscioglie nell'alcole, d'onde la curcumina cristallizza per evaporazione.

È in prismi ortorombici di 100°, troncati nelle estremità acute da faccette che fanno un angolo di 42° coll'asse principale. Sono associati per lo più a fascetti, di splendore perlaceo, di un giallo di ambra per trasparenza e di un giallo di arancio per riflessione.

È solubile specialmente nell'alcole e nell'etere; la soluzione è fluorescente, le striscie di assorbimento corrispondono in modo principale alla serie H ed alle striscie dell'oltraviolaceo. Si scioglie negli alcali in bruno; gli acidi la fanno deporre. Non è sublimabile; scaldandola si fonde a 165°, e poi si decompone. L'analisi conduce alla formola $C^{10}H^{10}O^3$.

L'acido nitrico la trasforma in acido ossalico; l'amalgama di sodio ne scolora la soluzione alcolica.

Imbevutene delle liste di carta, poi tuffandole in un liquido alcalino caldo, passano dal giallo al bruno rosso; dopo il raffreddamento appaiono violacee; coll'acido borico volgono al rosso aranciato, colore che non si manifesta che dopo la disseccazione, e non scompare di più che dopo l'azione di un acido, mentre che imbrunite cogli alcali e trattate con un acido ritornano al giallo di prima. La carta di curcumina resa violacea coll'acido borico si fa viola quando si sperimenta con un alcali diluito.

Gajewsky conseguì pure la curcumina cristallizzata, esaurendo dapprima la radice di curcuma col solfuro di carbonio, indi trattandola coll'etere. Il prodotto fu purificato per mezzo di cristillizzazioni frazionate nell'etere e nella benzina, e l'ebbe in cristalli gialli, fusibili a 172°, e che analizzata, sarebbe riducibile alla formola semplice C^4H^4O.

Kachler, dal canto suo, valendosi dell'alcole concentrato sulla curcuma già trattata col solfuro di carbonio, estrasse il 6 per 100 di una resina bruna, solubile per $^3/_4$ nell'etere, che s'impadronisce della curcumina. Vide che questa possedeva le proprietà indicate dal Daube per la curcumina. Analizzandola riuscì a 69,70 per 100 di carbonio, 5,70 a 5,59 d'idrogeno, cifre le quali si accostano molto prossimamente per desumerne la formola assegnatale da Gajewsky.

Osservò inoltre che in soluzione alcalina bollente passa dal rosso bruno al giallo paglierino, ma ritorna al colore di prima quando si tenga esposta all'aria. Impedendo poi il contatto dell'aria e saturando con un acido, ne precipitano de' fiocchi resinosi, di giallo camosciato. Nel liquido feltrato si contiene un secondo corpo, che si può estrarre col mezzo dell'e-

tere, dalla cui evaporazione rimane in forma di un residuo sciloppo.

Il corpo resinoso è solubile nell'alcole; si agglutina verso 100°, è poco solubile nell'etere, nella benzina e nel solfuro di carbonio, e trattato colla potassa in fusione genera dell'acido pirocatechico. All'analisi fornì 73,77 di carbonio e 7,67 d'idrogeno.

Il corpo sciloppo è lievemente acido, e forma colla barita un sale in cristalli granulosi e mammellonari.

Sebbene non si abbia certezza che sussistano relazioni semplicissime tra la curcumina e l'acido crisofanico, tuttavolta se ne può sospettare, osservando che il secondo, distillato con polvere di zinco, dà nascimento ad antracene, e che la prima, sperimentata nel modo suddetto, ingenera un olio volatile aromatico, ed un sublimato paglierino, il quale, esaminato col microscopio, fa credere che non sia diverso dall'antracene.

Il *curcuminato di piombo* è un precipitato rosso affocato, solubile nell'acido acetico e decomponibile dall'acido carbonico. Coll'analisi fu trovato corrispondente alla formola

$$C^{20}H^{18}\overset{\prime\prime}{Pb}O^{6} = (C^{10}H^{9}O^{3})^{2}\overset{\prime\prime}{Pb}.$$

Curcumina ed acido borico. — Schlumberger studiò i prodotti della reazione scambievole dell'acido borico colla curcumina, valendosi (è d'uopo avvertirlo) della sostanza preparata col processo di Vogel.

Allorquando si fa bollire una soluzione alcolica di curcumina coll'acido borico succede la loro combinazione; il colore passa all'aranciato; se aggiungasi acqua fredda, il composto precipita in rosso di cinabro, ed è insolubile nell'acqua, nell'etere e nella benzina, ma solubilissimo in bell'arancione nell'alcole.

È una combinazione instabilissima, e perciò torna malagevole che si abbia pura. Basta tenerla nell'acqua fredda perchè l'acido borico se ne separi; coll'acqua bollente si scompone all'istante; l'acido si discioglie e ne rimane una resina gialla, la quale differisce per diverse proprietà dalla curcumina d'onde prese nascimento, dacchè non volge più al rosso coll'acido borico e si discioglie in grigio verdognolo negli alcali. Schlumberger non ne fece l'analisi, e però non può dirsi se corrisponda ad un isomero o ad un idrato della curcumina; ragione per cui, nella incertezza della sua vera composizione, le diede il nome provvisorio di *pseudocurcumina*.

La *pseudocurcumina* è insolubile nell'acqua, solubilissima nell'alcole. Quando rimane come residuo dall'evaporazione della soluzione alcolica è in forma di piastre vetrose, trasparenti, fragili, di colore giallo cupo. È solubile nell'etere e nella benzina, nel primo dei quali la curcumina non si discioglie, mentre si scioglie appena nella benzina, e ciò quando sia purissima. Non contiene traccia di acido borico.

Non essendosi ottenuta la combinazione della curcuma e dell'acido borico in istato di purezza, si ignora se i due componenti siano associati in proporzioni definite. Nondimeno Schlumberger riuscì una volta ad ottenerla cristallizzata, scaldando in vaso chiuso, per un'ora ed a 140° c., una mescolanza di 63 gr. di estratto alcolico di curcuma, 200 gr. di alcole e 30 gr. di acido borico cristallizzato: all'intorno del recipiente rimase aderente un prodotto in cristalli mammellonari, di forma ben definita, e di un giallo arancione.

Rosocianina. — Il composto di curcumina e di acido borico si scioglie in un bel porpora negli alcali, ma tosto volge al grigio sporco; cogli acidi gagliardi si riesce ad una reazione più notevole. Quando se ne fa bollire la soluzione alcolica, dopo avervi aggiunto uno degli acidi, solforico, cloridrico o fosforico, il colore incupisce rapidamente, dal giallo aranciato passa al rosso di sangue intenso. Se la soluzione è concentrata a sufficienza, si depone dal liquido, nel raffreddare, una posatura granulosa di colore molto cupo, che pare quasi nera, mentre l'acido borico rimane disciolto. Adunque per l'influenza dell'acido borico e dell'acido aggiunto la curcumina soggiacque ad una nuova trasformazione. L'effetto si ottiene ugualmente colla soluzione alcolica di curcumina, cui si aggiunse dell'acido borico e dell'acido solforico, facendo poi bollire: ecco i particolari dell'operazione intera.

Si esauriscono 2 chilogr. in polvere coll'alcole, in apparecchio di spostamento, e si concentrano i liquori alcolici finchè rimangano 1800 gr., i quali corrispondono a circa 340 gr. di estratto alcolico secco, dacchè la curcuma ne fornisce all'incirca il 17 per 100.

Si versa il liquido in ampio pallone, che si scalda al bagno maria; vi s'introducono 150 gr. di acido borico cristallizzato e 600 gr. di acido solforico concentrato, e si scalda a bollitura. Nello scaldare muta di colore, e ad un certo punto comincia a deporre della nuova sostanza. Si riconosce che la reazione è a termine allorchè, pigliandone un saggio e trattandolo con ammoniaca in eccesso, si colora di azzurro senza riflesso violaceo. Si lascia raffreddare; si depone la nuova materia, insieme con un prodotto resinoso giallo; si raccoglie su feltro, si lava dapprima con acqua ed alcole mescolati, poi con acqua pura; lavacri che durano a lungo. Si secca a temperatura ordinaria.

È operazione delicata il purificarla. Si può sciogliere rapidamente in una mescolanza di 2 parti di alcole ed 1 p. di acido acetico, scaldare, feltrare bollente e lasciare a raffreddare. La materia resinosa resta in soluzione per buona parte; la materia

Digitized by Google

che si purifica si depone; si raccoglie su feltro, si secca a temperatura ordinaria, si esaurisce con etere, e quando l'etere, che la spoglia del prodotto resinoso, passa incoloro o lievemente roseo, si cessa. Si secca e si ha pura; ma l'alcole madre ne contiene in quantità notevole, per cui si precipita parzialmente con acqua o con acido acetico, e poi si lava a lungo con etere.

Si può anche trattare colla benzina bollente, che scioglie il prodotto resinoso, ma è d'uopo non protrarre troppo a lungo l'azione della benzina, dacchè una parte della materia che si purifica si trasforma nel prodotto resinoso. Si ripiglia con alcole ed acido acetico, indi con etere, come fu detto.

Dai 2 chilogr. di curcuma si ottengono 120 gr. di materia pura, alla quale Schlumberger diede il nome di *rosocianina*. Il prodotto resinoso che l'accompagna nella formazione, ed in cui tende a convertirsi, è la pseudocurcumina.

La rosocianina pura consta di un ammasso di finissimi aghetti intralciati insieme, aventi un bel riflesso verde di scarabeo, e che somigliano assai all'acido cartamico. È insolubile del tutto nell'acqua, nella benzina e nell'etere puro. Si scioglie copiosamente nell'alcole, a cui trasfonde un magnifico colore rosa intenso, di tale bellezza che non è uguagliato che dai sali di rosanilina in soluzione. Ma per questo occorre che sia pura del tutto; quando contiene della pseudocurcumina in mescolanza, il colore è di un rosso di sangue.

L'alcole bollente la scioglie in più quantità che non il freddo, e la depone nel raffreddare. Talvolta succede che quando è purissima non si discioglie nell'alcole se non con somma difficoltà; in allora basta l'aggiunta di una gocciola di acido cloridrico o di un altro acido perchè tosto si sciolga col suo colore caratteristico.

La soluzione alcolica si altera piuttosto rapidamente quando si faccia bollire a lungo; dapprima volge al rosso di sangue, indi all'arancione, ed in ultimo al giallo: e ciò succede per la sua trasformazione in pseudocurcumina, la quale non è più convertibile di nuovo in curcumina ed in rosocianina. In generale sembra che si modifichi nel detto modo quando è umida ed in contatto dell'aria; perciò conviene che non si secchi a caldo; tuttavolta, bollita a lungo coll'acqua, non mostra di alterarsi.

Si combina colle basi; le combinazioni cogli alcali e le terre alcaline sono di colore azzurro magnifico. Allorquando si aggiunge una gocciola di soda o di ammoniaca ad una soluzione alcolica di rosocianina, immediatamente passa ad un azzurro puro, tanto bello quanto quello della soluzione cuproammoniacale; saturando l'alcali torna a manifestarsi il rosa di prima.

Il coloramento azzurro prodotto dagli alcali è poco stabile; in contatto dell'aria passa al grigio sporco; se tuttavolta la rosocianina era purissima, dura più a lungo, come anche si conserva, purchè l'alcali non ecceda e si abbia il liquido in vaso di chiusura perfetta. Il passaggio dal roseo all'azzurro col mezzo dell'ammoniaca appartiene in particolare alla rosocianina, dacchè verun'altra materia colorante rossa fa una mutazione di tinta così spiccata e precisa all'azzurro. Coll'acqua di calce e di barita si ottengono de' precipitati azzurri, che paiono più stabili delle combinazioni alcaline.

La rosocianina non contiene acido borico, e per la sua genesi occorre l'intervento simultaneo dell'acido soddetto e di un altro acido forte. Bollendo la curcumina con ciascuno degli acidi separatamente, nulla si ottiene, nè l'acido borico la produce, neppure scaldando a 140°. Coll'acido solforico, bollendo a lungo, nulla neppure apparisce: e il liquido non contiene glucoso od altro derivato di sdoppiamento. La curcumina poi, trattata o coll'uno o coll'altro, si mantiene quale era prima; prova novella che non soggiacque a mutazione.

Daube replicò le esperienze dello Schlumberger, e riuscì egli pure a preparare la rosocianina.

CUSPARINA (*chim. gen.*). — Saladin avrebbe estratta questa sostanza dalla corteccia della vera angustura. È una sostanza azotata, cristallizzabile, lievemente solubile nell'acqua, facilmente nell'alcole. Herzog non riuscì ad ottenerla.

CUTICICO ACIDO (*chim. gen.*).— Precipitato rosso bruno, la cui composizione corrisponde alla formola $C^{12}H^{10}O^{6}$, e che Siewert ottenne insieme con altri prodotti dall'estratto alcolico del *sovero* (*vedi*).

CUTINA o **CUTOSA** (*chim. gen.*). — Modificazione speciale del celluloso, che si riscontra, stando al Fremy, nelle foglie, nei petali e nei frutti, insieme col celluloso, coll'albumina, colle sostanze pectiche e colle materie grasse. Differisce principalmente dal celluloso, perchè non è solubile nella soluzione ammoniacale dell'ossido di rame.

A prepararla si stacca l'epidermide delle foglie o dei frutti, separandola dal parenchima verde; consta di due parti distinte, l'esterna, che è la cuticola, e l'interna, che sono cellule epidermiche trasparenti. Si fa bollire per mezz'ora con acido cloridrico diluito, si lava con acqua, si tratta col liquido cuproammoniacale, e indi ciò che rimane indisciolto ripigliasi con acqua, acido cloridrico, soluzione diluita di potassa, alcole ed etere. Così facendo, la cutina rimane separata dall'albumina, dal cellulosio, dalla clorofilla, dai principii grassi, e si ottiene pura. L'epidermide delle mele serve principalmente a questo effetto; si può usare anche quella delle foglie dell'iride.

La cutina ha l'aspetto di una membrana forac-

Digitized by Google

chiata, quando è vista col microscopio. Stirata, è molto cedevole, e per la composizione si accosta alle sostanze grasse (C = 73,66 per 100; H = 11,37; O = 14,97).

Sottoposta a distillazione secca, fornisce degli acidi grassi; non è decomposta dall'acido nitrico a freddo, ma quando si tratta a caldo col detto acido fornisce tutti quei prodotti che in uguale condizione danno le sostanze grasse, tra cui l'acido suberico; non è alterata dall'acido solforico concentrato e freddo, nè dall'acido cloridrico bollente. Quando si fa bollire colla potassa concentrata si saponifica e ingenera un sapone, da cui si ottiene un acido grasso liquido, solubile nell'alcole e nell'etere, ma che differisce per varie proprietà dall'acido oleico. Non è alterata dagli alcali allungati, non dall'ammoniaca nè dai solventi neutri.

Payen considerò l'epidermide delle foglie come formata da celluloso impregnato di materie grasse, da corpi azotati e da sali inorganici; negò la esistenza di una sostanza speciale che non contenga azoto e non sia celluloso; e considerò la cutina di Fremy quale prodotto di trasformazione del celluloso per opera dei reagenti adoperati.

Fremy, non ostante le osservazioni in contrario del Payen, considera la cutina come una sostanza speciale, non derivante da qualsivoglia modificazione a cui abbia soggiaciuto il cellulosio. L'ottenne sempre di qualità chimiche uguali sia dall'epidermide delle foglie delle piante comuni, che da quella delle foglie delle piante grasse, da quella dei petali dei fiori, dall'epidermide dei frutti, dall'epidermide degli steli giovani. Le foglie delle piante grasse e l'epidermide dei frutti la fornirono in membrane di maggiore grossezza; i petali dei fiori in pellicelle sottilissime. Egli fa notare che la sua totale insolubilità nell'etere toglie il supposto che la cutosa consti di celluloso e di materia grassa; e così la saponificazione perfetta, per mezzo degli alcali, senza che rimanga residuo. Aggiungasi che l'inefficacia su di essa del liquido cuproammoniacale, la qualità dei prodotti che fornisce colla distillazione e coll'acido nitrico, la composizione chimica e varie altre proprietà la rendono affatto diversa dagli altri principii vegetali organizzati di natura non grassa.

Mitscherlich studiò la membrana epidermica che involge i pomi di terra, ed analizzandola vi trovò (fatta deduzione delle ceneri del tessuto cellulosico e delle parti solubili nell'alcole):

Carbonio	62,35
Idrogeno	7,15
Azoto	3,03
Ossigeno	27,47
	100.00

Vide che l'acido solforico concentrato non vi agisce sopra che molto lentamente; che digerendola coll'acido nitrico della densità di 1,2 le cellule si gonfiano e si fanno solubili nella potassa; che protraendo per un tempo maggiore l'azione dell'acido suddetto, vi si discioglie interamente e forma parecchi acidi grassi, nei quali stanno come termine ultimo gli acidi suberico e succinico; che i primi prodotti hanno un colore rossigno, il quale si fa più manifesto quando si saturano colla potassa.

Ossidata la epidermide compiutamente coll'acido nitrico, fornì 3,4 per 100 di un acido grasso solubile nell'alcole.

CUTOSA (*chim. gen.*). *Vedi* CUTINA.

CYPERUS (*chim. gen.*). — Il *cyperus esculentus* o cipero è pianta indigena dei paesi meridionali, ma che non si riscontra in Italia. La radice porta piccoli tuberi di sapore dolcigno, che nelle antiche carestie italiane venivaci dall'Africa per isfamare il popolo minuto; in Ispagna è usato da lungo tempo come alimento, ed a Madrid se ne fa consumo di circa 12,000 chilogrammi per preparare l'orzata. Spremuto fra due piastre, fornisce un olio di buona qualità; e dalla polpa spremuta può estrarsi da 12 a 14 per 100 di zucchero cristallizzabile e molta fecola.

L'olio grasso che se ne estrae è giallognolo, inodoro, trasparente, di sapore conforme a quello della sugna, della densità di 0,919. Si solidifica, come quello di olivo, per opera dell'acido iponitrico. Arde di fiamma luminosa; si discioglie nell'etere. Gli alcali lo saponificano rapidamente, ed il sapone ottenuto contiene gli acidi oleico e margarico. Lasciato a sè per lungo tempo, depone una materia grassa e cristallina, che non fu peranco esaminata.

Semmola e Ramon de Luna ne analizzarono i tubercoli, che sono bruni, dolcigni, di odore gradevole simile a quello delle nocciuole.

Analisi di Semmola.

Olio grasso	4,8
Albumina vegetale	1,5
Amido	22,4
Inulina	4,3
Gomma	17,8
Zucchero	12,5
Principio colorante	1,4
Sali di potassa, di calce, di magnesia e silice	5,5
Fibra vegetale	21,0
Acqua e perdita	8,8
	100,0

Digitized by Google

Analisi di Ramon de Luna.

Olio grasso	28,06
Fecola	29,00
Zucchero cristallizzabile	14,07
Acqua	7,10
Albumina	0,87
Cellulosio	14,01
Gomma, materia colorante, sali e perdita	6,89
	100,00

Il *cyperus longus* è spontaneo delle nostre paludi; ha radice odorosa, onde in antico se ne valsero per comporre i così detti *cunzieri* che si tenevano sui caminetti e sui tavoli delle case signorili, come oggi si costuma per le boccette di acque odorose (acqua di Colonia, di millefiori, ecc.). Per conseguenza il *cyperus longus*, o cipero odoroso, fu detto italianamente *cunzia*, dal *cunziere*. Al presente porta anche il nome di *quadrello*, dalla forma del caule.

Digitized by Google

D

DAFNETINA, $C^{19}H^{14}O^{9}$ (*chim. gen.*). — È un prodotto dello sdoppiamento della dafnina, glucoside il quale posto in certe condizioni può fissare gli elementi dell'acqua, e risolversi conforme all'equazione:

$$\underbrace{C^{31}H^{34}O^{19}}_{\text{dafnina}} + 2H^{2}O = \underbrace{C^{19}H^{14}O^{9}}_{\text{dafnetina}} + \underbrace{2C^{6}H^{12}O^{6}}_{\text{glucoso.}}$$

Per prepararla si può procedere in più maniere:

1° Si fa una soluzione di dafnina nell'acido cloridrico o nel solforico diluiti e si fa bollire finchè volga al giallo, poi si diluisce con acqua e si lascia raffreddare. La dafnetina impura si depone; dev'essere raccolta, ridisciolta nell'acqua bollente e precipitata coll'acetato neutro di piombo; se ne ha un precipitato giallo, che si lava, si stempera in acqua e si decompone coll'idrogeno solforato. Si scalda il liquido, si feltra caldo, e la dafnetina si depone per raffreddamento.

2° Si prende l'estratto alcolico del *daphne mezereum* e si tratta coll'acido cloridrico concentrato. Si feltra e si svapora il liquido a bagno di sabbia, finchè tutto l'acido rimanga espulso. Si ripiglia con acqua il residuo carbonoso, e si fa bollire; si feltra caldo, si raccoglie la dafnetina che si separa nel raffreddare e si purifica come fu detto in precedenza.

3° Si sottopone alla distillazione secca il detto estratto, e dal distillato si ottengono piccoli cristalli aghiformi di dafnetina impura, mista principalmente con altra sostanza cui fu dato il nome di *ombelliferone*. Per averla separata si scioglie nell'acqua calda e si tratta con acetato neutro di piombo, il quale precipita la sola dafnetina.

La dafnetina si produce eziandio dalla dafnina quando vi si fa agire l'emulsina, ovvero anche allorchè la dafnina è in un liquido che fermenta. Ma per questo caso occorre che si aggiunga glucoso a suscitare il moto fermentativo; tuttavolta, così operando, lo sdoppiamento non procede più innanzi di un certo limite.

La dafnetina cristallizza in prismi obliqui, dotati di un forte potere rifrangente. Ha lieve sapore astringente, si scioglie con facilità nell'acqua bollente, anche più nell'alcole pure bollente, pochissimo nell'etere. Scaldandola esala un odore gradevole, e si fonde a temperatura di circa 250° in un liquido giallo che nel raffreddare si rappiglia cristallizzando. Scaldata in corrente gasosa si sublima con agevolezza, quand'anche il calore sia al di sotto del punto di fusione. Se poi si scalda in recipiente chiuso, si decompone parzialmente.

L'acido cloridrico concentrato e caldo la scioglie senza che la decomponga; l'acido solforico la scioglie pure, ma decomponendola; l'acido nitrico la colora di rosso. Gli alcali ed i carbonati alcalini la sciolgono in giallo, e la soluzione s'imbruna stando esposta all'aria. L'acqua di calce e quella di barita formano con essa dei precipitati gialli, che imbrunano per l'esposizione all'aria. Versando un sale ferrico nella soluzione acquosa di essa, si ha un coloramento verde che si dilegua o per aggiunta di un acido libero, o di altro sale ferrico in eccedenza. I sali di protossido di ferro ne colorano la soluzione in verdiccio pallido, purchè la dafnetina vi sia in soprabbondanza. Riduce il liquido cupropotassico a freddo, e similmente adopera coi sali d'argento.

Combinazione piombica della dafnetina, $C^{19}H^{10}Pb^{2}O^{9}$.

Allorquando si mesce una soluzione acquosa e calda di dafnetina con altra di acetato neutro di piombo, si ingenera, come fu detto di sopra, un precipitato di colore giallo chiaro e gelatinoso, il quale, secco che sia, è in massa fragile, bruna negli strati più grossi, pellucida in giallo rosso negli strati più sottili. È pochissimo solubile nell'acqua, e si scioglie agevolmente nell'acido acetico. Trattata coll'acido nitrico piglia una tinta rossa.

Quando si fa bollire con acqua, una parte della dafnetina si discioglie, ed il composto rimanente è una combinazione più ricca di piombo.

DAFNINA, $C^{31}H^{34}O^{19}+4H^{2}O$ (*chim. gen.*). — Glucoside che si riscontra nella corteccia di certe specie di *daphne*. Vauquelin nel 1808 ottenne pel primo dalla *daphne alpina* una sostanza acre e volatile, alla quale Berzelius diede il nome di *dafnina*. Gmelin e Baer posteriormente estrassero dal *daphne me-*

Digitized by Google

zereum un'altra sostanza, che pur chiamarono dafnina, e che poscia fu studiata più accuratamente da Zwenger nel 1869, ed è quella di cui al presente ci occupiamo.

Per preparare la dafnina si prende l'estratto alcolico del *daphne mezereum* e si esaurisce con acqua; si precipita coll'acetato di piombo; si raccoglie il precipitato, si lava con acqua e si decompone coll'acido solfidrico; si feltra, si svapora a secco e si tratta coll'alcole assoluto. Dal liquido alcolico la dafnina cristallizza (Gmelin e Baer).

Zwenger procedette per altra via. Si prende la corteccia in istato fresco, allorquando la pianta è in sul principio della fioritura; si pesta in mortaio, aspergendola di alcole, con cui si macina, e poi si sottomette a lunga digestione, coll'alcole stesso, in bagno maria. Si feltra, si distilla la soluzione alcolica, si ripiglia il residuo coll'acqua bollente, che si impadronisce di tutto il glucoside e lascia indisciolta una materia verde, solubilissima nell'alcole. Si tratta con acetato neutro di piombo la soluzione alcolica, si feltra e si tratta di nuovo con sottoacetato dello stesso metallo in eccedenza, con che la dafnina è precipitata. Scaldando, il precipitato cresce durante la bollitura. Si raccoglie il precipitato, si lava con acqua, si scompone coll'idrogeno solforato, si feltra il liquido, si svapora a consistenza sciloppo sa, e si lascia in quiete per alcuni giorni, acciò la dafnina si deponga cristallizzata. Si lava con alcole freddo e si purifica, col mezzo di cristallizzazioni ripetute, dall'acqua.

Essendo la dafnina insolubile nell'etere, può esser preparata in copia dal residuo della corteccia, quando fu digerita coll'etere per averne l'estratto etereo ad uso farmaceutico.

La dafnina cristallizza in prismi rettangolari, trasparenti e scoloriti, poco solubili nell'acqua fredda, molto più facilmente nella calda, solubilissimi nell'alcole e più particolarmente a caldo: non si discioglie nell'etere.

La soluzione acquosa e concentrata a caldo possiede sapore amaro dapprima e che indi si fa astringente. Quando è pura sarebbe neutra, stando al Gmelin, acida manifestamente, stando allo Zwenger.

La dafnina cristallizzata, esposta al calore, perde acqua di cristallizzazione, anche al di sotto dei 100°; a temperatura maggiore svolge un odore gradevole che somiglia a quello della cumarina; scaldandola cautamente fino a 200° si fonde in massa scolorita, che nel raffreddare si rapprende cristallizzando di nuovo; il suo punto di fusione e quello di cristallizzazione sono così prossimi, che, qualora il calore non sia applicato con somma diligenza, svolge dei vapori, che si concretano in forma di sublimati, e sono di *ombelliferone*. Il residuo nel solidificare rimane amorfo; sciolto in acqua precipita in giallo nell'acetato neutro di piombo, si colora in verde col percloruro di ferro, indizii che si formò della dafnetina. Scaldata in vaso chiuso, dà nascimento ad un sublimato di dafnetina e ad un residuo di materia carbonosa; quando si opera all'aria, si accende e arde di fiamma splendente.

L'acido nitrico a freddo la colora di rosso; a caldo la converte in acido acetico. L'acido acetico la discioglie, e coll'evaporare l'abbandona cristallizzata. L'acido solforico e l'acido cloridrico la sdoppiano, ingenerandone dafnetina e glucoso (*vedi* DAFNETINA).

Gli alcali ed i carbonati alcalini la sciolgono a freddo, formando una soluzione di colore giallo dorato, che stando esposta all'aria passa rapidamente al rosso bruno, specialmente se calda od in luogo caldo. La soluzione nell'acqua di calce od in quella di barita, scaldandola, depone dei precipitati gelatinosi. Il percloruro di ferro ne tinge di azzurro la soluzione acquosa; bollendo passa al gialliccio, e depone per raffreddamento un precipitato giallo cupo. Non è precipitata dall'acetato neutro di piombo; l'acetato basico la precipita in giallo, e ciò particolarmente a caldo. L'idrato di piombo la precipita eziandio purchè si faccia bollire per un certo tempo. Riduce per bollitura prolungata il liquido cupropotassico; non dà precipitato, a freddo, col nitrato di argento, ma scaldando succede una lieve riduzione, la quale è poi copiosissima quando si aggiunge ammoniaca.

Cogli acidi diluiti, coll'emulsina, per via di fermentazione alcalina, si sdoppia in dafnetina ed in glucoso.

DALEMINZITE (*chim. min.*). — Varietà di solfuro di argento, isomorfa colla calcosina, e simile nell'aspetto alla stefanite. Comp. 86,71 di argento, 12,70 di solfo. Si trova nella miniera Himmelfahrt presso Freyberg.

DALIA (*chim. tecn.*). — Nome che si dà al viola di etilo-rosanilina, che fu scoperto da Hoffmann, e di cui fu parlato nel vol. IV di quest'Opera, a pag. 23.

Allorquando si tratta coll'acido nitroso, avendola in soluzione alcolica, si colora in azzurro, indi in un bruno magnifico, che passa successivamente al giallo. Con acido nitroso in eccedenza la materia gialla si separa dal solvente e sale a galleggiare, mentre il liquido si fa verde. La nuova materia gialla, quando è seccata e resa in polvere, somiglia alla zinalina o cinalina, che pure si prepara colla rosanilina.

DALINA (*chim. gen.*). — Uno dei nomi dell'inulina, perchè fu estratta in copia dai bulbi delle dalie.

DAMALURICO ACIDO, $C^6H^{10}O^3$ (*chim. gen.*). — Fu scoperto da Staedeler insieme coll'acido damolico nell'urina della vacca, e qualche chimico ne pose in dubbio la reale esistenza, finchè Werner, nel 1869, riuscì ad ottenerlo cristallizzato ed a rinno-

varne l'analisi, modificando la formola ch'eragli stata attribuita dallo scopritore, la quale era $C^7H^{12}O^2$.

Staedeler lo descrisse come una sostanza volatile, di consistenza oleosa, più denso dell'acqua, e di un odore speciale che si accosta a quello della valeriana. Werner l'ebbe in aghi romboidali, fusibili tra 50 a 53°, quando la cristallizzazione si compie nelle condizioni consuete; facendolo cristallizzare nel vuoto gli risultò in bei prismi, di un bianco splendente, fusibili tra 38 e 40°, ma capaci di rendersi meno fusibili qualora rimangano lungamente all'aria, trasformandosi in aghi romboidali: di fatto, dopo la detta trasformazione, il loro punto di fusibilità sale a 58°. Col mutare di forma cristallina e di fusibilità muta eziandio la loro azione sulla luce polarizzata, poichè, mentre nella forma prismatica deviano lievemente il piano di polarizzazione a sinistra, nella aghiforme la deviano pure lievemente a destra.

Staedeler ottenne tanto l'acido damalurico quanto il damolico nella preparazione dell'acido taurilico (*vedi* TAURILICO ACIDO). Si sbatte la mescolanza oleosa dei due acidi con soluzione di carbonato di soda; si pone a svaporare il liquido, che contiene damarulato e damolato di soda, e si distilla il residuo con acido solforico. Si satura col carbonato di barita il prodotto della distillazione, si feltra, e dal liquido si depone dapprima il damolato di barita in cristalli, indi il damalurato pure in cristalli. In appresso si depongono altri sali di acidi grassi ma impuri. Dal damolato e dal damalurato di barita si possono ottenere i due acidi in istato puro.

DAMBONITE, $C^4H^8O^3$ (*chim. gen.*). — Sostanza cristallizzabile, di sapore zuccherino, e che per certi suoi caratteri speciali differisce dagli zuccheri che furono studiati sino al presente.

Fu scoperta da Aimé Girard in una specie di gomma elastica, o caoutchouc originario di Gabon, il quale pure differisce dalla gomma elastica usuale, poichè non deriva da quelle piante che sogliono fornirla comunemente, ma scola copiosamente da certe grandi liane, di specie botanica non determinata, nei punti in cui vi furono fatti intagli od incisioni. Tali liane portano i nomi, presso gl'indigeni, di *alchimé*, *iboa*, e fra di esse, la più importante, quello di *n'dambo*.

Volendosi convertire in bitume liquido la gomma elastica di Gabon mediante una specie di fusione operata col calore, si sublimò una materia bianca cristallizzata in aghetti fini, che si condensò nella canna del camino, ed era la dambonite, che per tal modo fu osservata per la prima volta. Ma non è da credere che sia un prodotto di decomposizione, dacchè sussiste naturalmente in quella gomma elastica, ed Aimé Girard potè estrarla direttamente dalla porzione di sugo non fattosi ancora concreto, nell'interno dei pani portati di recente da Gabon. Per riuscirvi non ebbe che a svaporare il detto sugo a blando calore, ed a trattare coll'alcole la materia secca; dalla soluzione alcalina la dambonite si ha facilmente cristallizzata, in proporzione di $^5/_{1000}$ del sugo secco.

È una materia solida, bianca, solubilissima nell'acqua, solubile nell'alcole di concentrazione ordinaria, poco solubile nell'alcole assoluto. Scaldandola si fonde a 190°, e si sublima senza scomposizione tra 200 e 210°, purchè l'operazione si conduca cautamente. Quando è sublimata ha l'aspetto di una sostanza in aghetti lunghi, fini e splendenti; per evaporazione spontanea dall'alcole di 95 centesimali è in prismi esagonali, terminati da un semplice taglio in isbieco, derivanti dal prisma dritto di base rombica: cristallizzata è anidra. Difficilmente può aversi in cristalli dalla soluzione acquosa, per cagione della sua grande solubilità; ma quando cristallizza da un tal mezzo contiene 24 per 100 di acqua combinata, ed è in prismi obliqui molto bassi.

Dall'analisi se ne determinò la formola di composizione in $C^4H^8O^3$.

Quando si pone a digerire coll'acido solforico diluito non si scompone; se l'acido è concentrato rimane incarbonita. Si scioglie nell'acido nitrico a freddo senza che si alteri; a caldo si ossida e dà nascimento agli acidi saccarico, ossalico e formico.

Resiste agli alcali concentrati, e ciò eziandio a temperatura di 100°; ma vi si dimostra assai poco solubile, tanto che se facciasi mescolanza di una soluzione acquosa e concentrata di essa con altra d potassa caustica, il liquido si rappiglia in massa, senza che avvenga combinazione, pel solo fatto che si separa dal liquido e si depone cristallizzata.

L'acqua di calce, quella di barita e l'acetato di barita non inducono precipitato nella soluzione di dambonite; il liquido cupropotassico non patisce riduzione, neppure quando la soluzione di detta sostanza sia stata inacidita con acido solforico e fatta bollire.

Non soggiace nè a fermentazione alcolica nè a fermentazione lattica; coll'ioduro di potassio ingenera un composto di bella cristallizzazione, corrispondente alla formola $(C^4H^8O^3)^2,KI$.

Dambosa. — È un prodotto dell'azione dell'acido iodidrico sulla dambonite. Quando si fa disciogliere questa in una soluzione concentrata di acido iodidrico comincia già a modificarsi a temperatura ordinaria; a 100° c., ed in recipiente chiuso, la reazione si compie nello spazio di mezz'ora.

Piglia nascimento etere metiloiodidrico, e rimane disciolta nel liquido acido una sostanza cristallizzabile che è la dambosa, la quale ha per formola $C^3H^6O^3$. La sua genesi, per avviso del Girard, si opera a seconda dell'equazione seguente:

Google

$$\underbrace{C^4H^8O^3}_{\text{dambonite}} + \underbrace{HI}_{\text{acido iodidrico}} = \underbrace{C^3H^6O^3}_{\text{dambosa}} + \underbrace{CH^3I}_{\text{etere metiloiodidrico.}}$$

Anche l'acido cloridrico produce uno sdoppiamento analogo, ma con minore rapidità, e solo quando si scalda a 100°.

La dambosa è una sostanza bianca, cristallizzata, non volatile, neutra ai reattivi colorati, di sapore zuccherino meno palese di quello della dambonite. Cristallizza in prismi di sei facce, che derivano dal prisma clinorombico. È solubilissima nell'acqua, insolubile nell'alcole, ed in particolare quando è assoluto.

È fornita di una stabilità straordinaria, e può essere scaldata fino a 230° senza che si scomponga; a quel punto si fonde e comincia a colorirsi lievemente. Lasciandola raffreddare cristallizza di nuovo. Se il calore oltrepassasse i 230° già si scomporrebbe.

Non reagisce sul liquido cupropotassico. Resiste al bromo sì a freddo che fino a 160°; ma continuando a 180° si svolge acido bromidrico e s'ingenera un corpo bromato. Resiste pure al percloruro di fosforo fino a 130°; in allora si produce un corpo di odore canforaceo e si forma dell'acido cloridrico. Si scioglie a poco a poco, senza alterazione, nell'acido nitrico fumante; se l'acido è bollente, dà origine ad acido ossalico e ad acido saccarico. Si scioglie facilmente nell'acido solforico monidrato ed a freddo, nè lo colora; ne nasce un acido, solubile nell'acqua e nell'alcole, alterabile dal calore, che decompone i carbonati ed a cui fu dato nome di *acido dambosolforico*.

Gli alcali concentrati non decompongono il dambosо, a meno che non si operi a temperatura elevata. In soluzione acquosa forma un precipitato bianco e solubile nell'acqua coll'acetato di piombo ammoniacale. Precipita eziandio in bruno colla barita sciolta nell'alcole metilico. Non soggiace nè a fermentazione alcolica, nè alla lattica.

Acido dambosolforico, $C^9H^{16}O^6,H^2O,2SO^3$. — Quest'acido riduce immediatamente il liquido cupropotassico. Saturato coi carbonati di barita e di piombo, forma dei sali incristallizzabili, solubilissimi nell'acqua, insolubili nell'alcole, analoghi ai glucoso-solfati. Per la composizione corrispondono alle formole:

$$C^9H^{16}O^6,BaO,2SO^3, \qquad C^9H^{16}O^6,PbO,2SO^3.$$

Girard opina che la dambonite non debba riguardarsi come un alcole poliatomico, e propende a supporre che sia l'etere metilico della dambosa, la quale per le proprietà appartiene al gruppo dei glucosi, e che perciò, somigliantemente a questi, potrebbe far le funzioni di un alcole poliatomico. In tale ipotesi, la dambosa potrebbe considerarsi come una glicerina derivante dal carburo C^3H^6, e la dambonite ne sarebbe il primo etere metilico:

$$\underbrace{(C^3H^3)'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{dambosa}} \qquad \underbrace{(C^3H^3)'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OCH^3\end{matrix}\right.}_{\text{dambonite.}}$$

DAMMARA (RESINA DI) (*chim. gen.*). — Se ne hanno due qualità distinte tra le più note: la *dammara d'Australia*, o *Cowdie gum* o *Kouri resin*, e la *dammara delle Indie*, o *dammara puti*, *dammar batu*, *Cat's-eye resin*. Delle altre dammare si dirà più innanzi.

Dammara d'Australia. — È prodotta da un'altissima conifera della Nuova Zelanda, la *dammara australis*, albero che porta presso gl'indigeni il nome di *kauri* o di *kouri*. Si ha facilmente in masse, del peso di 7 ad 8 chilogr., talvolta quasi bianche ed incolore, ed altre volte di un giallo cupo o marmorizzato. È coperta dal più al meno di una crosta opaca di apparenza terrosa, sotto la quale immediatamente si riscontra uno strato trasparente, tanto più grosso quanto più la resina rimase esposta all'aria; l'interno è opaco e di un bianco lattiginoso. È difficilissima da rompere, per la mollezza che conserva fino ad un certo punto. Ha rottura splendente e vitrea, e, facendovi scorrere sopra la punta di un coltello, non è intaccata. Posta in bocca e masticata si rammollisce alquanto, e svolge un odore manifesto di trementina; è inodora all'aria libera, ma qualora si soffreghi o si polverizzi, svolge un forte odore di trementina di Bordeaux misto con odore di carvi.

Trattata coll'alcole di 92° c. si gonfia in modo notevole, e forma una massa consistente ed elastica, la quale, esausta col mezzo di nuovo alcole, lascia il 43 per 100 di resina indisciolta. È alquanto solubile di più nell'etere, e solubile appena nell'essenza di trementina. Rassomiglia per tali qualità ed anche per l'aspetto alla resina di Courbaril, da cui difficilmente si può distinguere.

Thompson, ch'ebbe ad esaminarla chimicamente, trovò che la parte insolubile nell'alcole è una sostanza neutra, cui diede nome di *dammarene*; la parte solubile è una resina d'indole acida, che chiamò *acido dammarico*.

L'*acido dammarico* si estrae dalla dammara, trattandola coll'alcole bollente; dalla soluzione alcolica è deposto per raffreddamento in forma di grani cristallini. Le analisi istituite per determinarne la composizione non riuscirono molto concordanti rispetto al carbonio, poichè Thompson ottenne:

Carbonio	72,69	75,4
Idrogeno	9,31	9,4
Ossigeno	18,00	15,2
	100,00	100,0

Digitized by Google

Avendo fatto una soluzione alcolica e bollente di acido dammarico e versatavi soluzione di nitrato di argento ammoniacale, ebbe un precipitato che conteneva da 14,60 a 14,70 di ossido d'argento.

Dai numeri raccolti desunse la formola $C^{40}H^{62}O^{7}$ (75,4 di carbonio e 9,4 d'idrogeno), che Gerhardt preferì di convertire in $C^{40}H^{60}O^{6}$.

La *dammarana* o resina neutra è insolubile nell'alcole debole, ma si discioglie nell'alcole assoluto e nell'essenza di trementina, da cui rimane in forma di vernice incolora. Sembra isomera coll'acido dammarico, dacchè fornì all'analisi 75,02 di carbonio e 9,60 d'idrogeno. Tenuta lungo tempo al calore, assorbe ossigeno.

Distillando la dammara, o da sola o mista colla calce, Thompson ne ottenne degli olii più leggeri dell'acqua, a cui diede nome di *dammarolo* e di *dammarone*, ma non pare che siano sostanze definite. Il *dammarolo* è un olio volatile, di colore ambraceo, e si svolge per l'azione di un blando calore sulla resina; nell'analisi fornì 82,2 di carbonio e 11,1 d'idrogeno. Il *dammarone* piglia nascimento per lo scaldamento della resina colla calce. Ha similmente colore giallo d'ambra.

Dammara delle Indie. — È più nota della precedente, ed è quella cui si dà comunemente il nome di resina dammara. Deriva principalmente da Singapore, e dicesi che trasudi dal *pinus dammara* di Lamb., o *dammara alba* di Rumph., o *dammara orientalis* di Don., od *agathis loranthifolia* di Salisb., conifera delle Indie orientali e delle Molucche. Dammara è nome malese che significa qualsivoglia resina che scoli da una pianta e si accenda al fuoco. È un albero altissimo e vastissimo che cresce sulle montagne d'Amboina e delle isole circostanti; è dioico, e le piante maschili, che portano piccoli coni cilindrici e sterili, sembrano meno numerose delle piante femminee, i coni delle quali, formati di squamme piane e tondeggianti alle estremità come quelle del cedro, hanno la forma e la grossezza di un limone. Tanto il maschio quanto la femmina, in ispecie questa, producono in grande copia una resina trasparente, che dapprima è molle e vischiosa, ma che in breve acquista la durezza della pietra, d'onde il nome di *dammara batu*, che significa *resina-pietra*. L'altro nome di *dammara puti* vuol dire *resina bianca*, perchè in sulle prime appare incolora come cristallo, in ispecie quando pende dall'albero simile a coni di ghiaccio. Col tempo acquista poi un colore giallo d'oro, perde l'odore e diventa molto somigliante al succino ed al copale duro. Col tempo si fende qua e là, e in allora diventa di rottura agevole, piglia aspetto nebuloso quasi corneo; esala l'odore del copale; accostata alla fiamma di una candela s'infiamma rigonfiando senza che coli a gocciole e spande odore irritante ed acido. Bagnandone con alcole la superficie, rimane secca come il succino e non fluente come il copale; polverizzata e stemperata nell'alcole, vi si scioglie in polvere, lasciando un residuo pure polveroso e considerevole. La sua frattura è concoide; ha un peso specifico di 1,04 a 1,09; si fonde, secondo il Brandes, a 150°, e secondo il Dulk a 73°. È solubile per circa $^{4}/_{5}$ nell'alcole assoluto, e per $^{3}/_{10}$ circa nell'etere; nell'alcole acquoso si scioglie sempre meno di mano in mano che cresce la proporzione dell'acqua; negli olii fissi e volatili si scioglie più copiosamente che nei liquidi fino ad ora mentovati. È insolubile negli acidi diluiti; nell'acido solforico concentrato si scioglie per intero, eziandio a temperatura ordinaria, formando una soluzione colorata di giallo o di rosso, la quale fatta cadere a goccie nell'acqua dà un precipitato bianco, che sembra di resina inalterata; se poi si operasse a caldo, in allora succede scomposizione con isviluppo di acido solforoso, ed è pure decomposta dall'acido nitrico a caldo. Stemperata nell'acqua e fattovi arrivare il cloro in corrente, ne assorbe il 26 per 100. È poco attaccata dalla potassa e dalla soda, perfino a caldo; scaldata colla calce sodata, sprigiona idrogeno, degli idrogeni carbonati, e quando il calore non fu spinto oltre i 320° si ottiene come residuo un prodotto di natura resinosa.

La dammara delle Indie contiene circa 0,2 per 100 di ceneri, una tenue quantità di gomma, un idrocarburo, che fu detto *dammarilo*, e tre corpi resinosi. Secondo le analisi di Schrötter e di Dulk, la resina intera corrisponderebbe alla formola empirica $C^{80}H^{128}O^{5}$.

Trattandola coll'alcole acquoso, gli cede una resina acida, *resina alfa*, od *acido dammarilico idrato*, in proporzione di $^{4}/_{5}$ all'incirca del totale, la cui formola sarebbe, secondo lo Schrötter, $C^{80}H^{128}O^{7}$, e, secondo il Dulk, $C^{45}H^{74}O^{4}$. È un corpo bianco, che si fa elettrico per la confricazione, si fonde a 60° c., e non si ossida tenendolo all'aria. Si combina colle basi; se non che i sali a cui dà nascimento sono poco stabili.

Se, dopo averla esaurita coll'alcole acquoso, si ripiglia coll'alcole assoluto, se ne estrae una seconda resina, *resina beta*, che sarebbe l'*acido dammarico anidro*, $C^{40}H^{66}O^{3}$, o, secondo il Dulk, $C^{45}H^{72}O^{3}$, che rimane dall'evaporazione dell'alcole in forma di una polvere bianca, fusibile a 60°, solubile per intero nell'alcole assoluto, nell'etere, negli olii fissi e volatili, e nell'acido solforico concentrato, e la cui soluzione alcolica manifesta reazione acida più forte che non faccia la resina precedente. Si può combinare colle basi; ed i resinati ottenutine, come affermò il Dulk, non differiscono da quelli a cui dà origine la *resina alfa*.

Compiuto l'esaurimento tanto coll'alcole acquoso

quanto coll'assoluto, e digerendola in allora coll'etere, il residuo (che corrisponde ad $^1/_7$ della dammara primitiva) vi si discioglie in parte, e dalla soluzione eterea si ha un idrocarburo, il *dammarilo*, la cui formola sarebbe $C^{40}H^{64}$, oppure $C^{46}H^{72}$ stando al Dulk, e che ha le qualità di polvere inodora ed insipida, elettrizzabile per confricazione, solubile facilmente nell'etere freddo, rammollibile a 145°, fusibile a 190°. Si ossida con rapidità all'aria, fissando da 3 a 5 per 100 di ossigeno; tenendola all'aria umida per un certo tempo ed a temperatura di 110° acquista la composizione della dammara grezza. Quando si stempera nell'acqua e vi s'indirizza una corrente di cloro, si forma un prodotto di sostituzione contenente 34 p. c. di cloro.

Fatto anche l'esaurimento coll'etere, ciò che rimane è una terza resina, che sarebbe il *dammarilo emidrato*, $C^{80}H^{128}O$, o, secondo il Dulk, $C^{90}H^{144}O$. Ha l'aspetto di materia massiccia, verde, lucente; è fragile; si fonde a 215°; non si discioglie negli acidi e negli alcali, ma è solubile nell'essenza di trementina e nell'acido solforico concentrato.

Brandes estrasse dalla dammara una *resina alfa*, solubile facilmente nell'alcole e nell'etere, e per $^4/_5$ del totale; più una *resina beta*, e *dammarina*, solubile soltanto per una parte in mille parti di alcole assoluto ed in 40 a 50 p. di etere, insolubile negli alcali.

Altre qualità di dammara. — Ora verremo a descrivere altre varietà o sorte di resina dammara, quali furono designate sì da Guibourt che da Cooke, e sono la *dammara aromatica* e *dammara celebe*, la *dammara Saul*, la *dammara nera* (*dammar black*), la *dammara rosea* (*dammar daging*), la *dammara matu Hoocking* (*hopea micrantha*).

Dammara aromatica. — Nome che Guibourt assegnò ad una specie della resina dammara, che sarebbe non diversa dalla dammara celebe di Rumphius. Giunge copiosa in commercio, in pezzi della forma di focaccia schiacciata, del peso di 3 chilogr. a 6 chilogrammi e mezzo. La superficie ora apparisce divenuta slucida, ora consta di una crosticina opaca e di sembianza terrea, cui succede uno strato piuttosto sottile, trasparente e di un giallo di miele, e pel resto quasi opaca e di tinta lutea uniformemente. Possiede odore gradevole, che Guibourt paragonò a quello dell'essenza di arancio invecchiata e resinificata in parte; odore che si sveglia acuto o per frattura recente, e per confricazione, o per la polverizzazione.

Possiede frattura vitrea e concoide con angoli acuti come nella copale dura; difficilmente è intaccata dalla punta del coltello; masticandola non dà sapore acre nè amaro, e profuma soltanto la bocca di una fragranza che le è propria. Polverizzandola e trattandola coll'alcole di 92° c., pare che si divida in due parti, una delle quali insolubile e che si depone coll'aspetto di mucilagine, che finisce per disciogliersi quasi per intero. Contiene in realtà una resina insolubile, che può essere precipitata dalla soluzione quando si dilunga con maggiore proporzione di alcole, e così precipitata ha l'aspetto glutinoso della resina del copale tenero e della dammara d'Australia, differendone nondimeno perchè si scioglie per intero nell'alcole bollente, d'onde riprecipita durante il raffreddamento.

La solubilità quasi compiuta di questa dammara nell'alcole, e la sua tenacità e durezza, che uguagliano a un di presso quella della copale dura, fanno che riesca preziosa per farne vernici. È solubile per intero anche nell'etere, quasi insolubile nell'essenza di trementina.

Dammara Saul. — Prodotta dalla *shorea robusta*, albero piuttosto comune sul continente dell'India asiatica, ove forma selve estesissime e d'onde si trae un legname ottimo per costruzione, che poco è al dissotto del legno di teak. Preferisce le parti settentrionali, alle basi dell'Imalaia, ove raggiunge l'altezza di 30 a 45 metri. Il dottore Royle osservò che talvolta le piante della *shorea robusta* coprono da sole il terreno boscheggiato senza che vi si riscontri altro albero frammischiato.

La resina che ne scola ha caratteri proprii talmente distinti da non andare confusa con altre. Indurita che sia ha colore bruno marrone con vene più cupe, ed è priva di trasparenza. Si trova in pezzi irregolari, piatti, di 3 a 5 cent. di lunghezza e più larghi, con impressioni di scorze sulla faccia inferiore. Quella di sopra, che rimane esposta all'aria, è solcata irregolarmente dallo scolare della resina semifluida, come geme dal tronco. Ha frattura slucida, scagliosa, e diversa affatto da quella delle altre dammare e dei copali. È solubile parzialmente nell'alcole, quasi totalmente nell'etere, per intero nell'essenza di trementina, e nell'acido solforico che colora di rosso. Con parti uguali di questa dammara e di essenza si hanno buone vernici pei disegni litografici.

Nell'India meridionale la dammara Saul è rappresentata da una specie che ne differisce poco, la quale esce dal *vatica tambugaia*. Si raccoglie in quantità piuttosto scarsa, e s'ignora se trovisi mescolata nelle dammare che si smerciano nei bazari.

La dammara Saul è prodotta eziandio a Borneo ed a Sumatra, ed è commista con quella che deriva dalle Malesi, cioè colla *dammara batu*. Fino ad ora non se ne importa in Europa, almeno in quantità che siano di qualche importanza.

Dammara nera. — Si ricava dal *canarium strictum*, albero dell'India asiatica, comune nelle foreste alpine presso Courtalum, distretto di Tinnevelly, e che, da quanto pare, si raccoglie eziandio in Assam, a Burmah e nella penisola Malese.

Cooke vide alberi della dammara nera che misuravano 2 metri di circonferenza all'altezza di 1m,25 dalle radici. Il tronco è tondeggiante, dritto, liscio, alto da 6 ad 8 metri fino al punto da cui sorgono i rami, con iscorza bianchiccia, segnata di tenui papille e che si stacca in lunghe piastre. Per averne la resina, i montanari intagliano molte incisioni verticali nella corteccia, tutto all'intorno della base del tronco, indi accendono il fuoco al di sotto delle incisioni per uccidere la pianta, e la lasciano abbandonata per due anni, dacchè suppongono che un anno non basterebbe per ottenerne tutta la resina che può fornire. L'albero è fatto morire nella stagione calda: la raccolta si eseguisce nel febbraio e nel marzo. Wigth la descrisse come translucida, di un giallo bruno o di un ambraceo cupo quando si osserva per trasparenza, e di aspetto nero e splendente quando aderisce alla pianta.

Hawkes ne parlò nei termini seguenti: si trova attaccata alla corteccia in grandi masse stalattitiformi, di un nero splendente viste a distanza, e di un bruno rosso intenso quando è tagliata in lastrine sottili e si tiene tra l'occhio e la luce. È perfettamente omogenea, di frattura vetrosa. La forma di stalattite le viene da ciò, che quando trasuda è fluidissima, cola giù pel tronco e s'indura a poco a poco, tanto che piglia l'apparenza di que' goccioloni rappresi e bitorzoluti che si veggono sulle candele di cera accese ed esposte al vento.

È insolubile a freddo nell'alcole; in parte quando l'alcole sia bollente ed aggiungasi della canfora. Ridotta in polvere, si scioglie facilmente nell'essenza di trementina. In polvere pure, e gettata sul fuoco, svolge odore più resinoso e arde di fiamma più fumosa che non fa la vera dammara. È ignota nei mercati europei.

Cooke vide a Burmah una resina nera pertugiata da cellette incavate, mentre era fluida, da un insetto che è quasi l'ape della dammara, e la riconobbe per dammara nera. Altri avevano supposto che fosse un prodotto di secrezione dell'insetto stesso.

Si conosce a Sumatra, col nome di dammara-Klootée, una materia somigliante alla dammara nera, foracchiata, ma colle cellette più ampie. Forse è la stessa dammara nera che fu invasa da una specie diversa dell'ape suddetta.

Dammara rosea e *dammar daging*. — Prodotto di alcuni alberi o di qualche albero non conosciuto della penisola Malese. È portata in grossissime focaccie o massi, di forma somigliante a quelli della dammara nera, rigata e macchiata di un cremisi slucido alternamente con istriscie di un ocraceo pallido. È meno fragile, più dura e di rottura vitrea come la dammara nera. Non si conosce quanto se ne raccolga, a che se ne giovino gl'indigeni e quale ne sia l'origine botanica.

Dammara matu Hoocking. — Sembra comunissima a Borneo, Sumatra, Assam, nella penisola Malese e probabilmente in altri luoghi, e deriva dalla *hopea micrantha*. Rassomiglia davvicino alla dammara di Singapore, tranne che è più dura. Se ne spediscono grandi quantità da Borneo e da Sumatra, e si spande pel commercio mondiale, onde facilmente ne giungono quantità considerevoli in Europa col semplice nome di dammara. Da ciò forse deriva che, andando confusa colla dammara delle Indie (rispetto alla quale è di pregio maggiore per le applicazioni), fu presa molte volte per l'altra, e però non si trovarono concordi coloro che, facendone studio promiscuamente, assegnarono qualità diverse ad un prodotto che reputavano di una sola natura e provenienza.

DAMMARA (APPLICAZIONI INDUSTRIALI DELLA RESINA DI) (*chim. tecn.*). — Questa resina serve particolarmente per la fabbricazione delle vernici.

Le vernici di dammara sono di varie specie, secondo cioè la qualità del solvente, e quella delle altre sostanze che generalmente le si uniscono; qui diremo delle vernici semplici o di dammara sola, riservando le composte, in cui è associata con altri ingredienti, per l'articolo sulle vernici.

I solventi più usati per isciogliere questa resina sono l'essenza di trementina, la benzina e l'etere: anche l'olio di lino può essere adoperato, ma veramente non come solvente, sibbene per modificare lo strato della vernice; così dicasi dell'alcole.

Si preparano tali vernici con processi varii, tanto valendosi di un solo solvente, quanto adoperando solventi diversi; li descriveremo separatamente.

1° *Processo per la vernice all'essenza mediante la fusione.*

Si prende la resina dammara, le si tolgono quei pezzi che hanno aderenti brani di scorza od altro, e così scelta si lava con un poco di alcole, poscia si asciuga con un pannolino, e ciò per togliere le sostanze eterogenee e la polvere che generalmente ne imbratta la superficie. Ciò fatto, si pone in matraccio di vetro, e si porta all'azione di un lento calore, aumentandolo poco a poco finchè si vede che comincia a dar segni di fusione; si mantiene in questo stato, agitando di quando in quando il matraccio, finchè tutta la massa sia perfettamente ridotta in istato liquido; da altro lato si scalda a bagno maria, entro matraccio, l'essenza di trementina.

Si toglie dal fuoco la dammara fusa e le si aggiunge a riprese l'essenza, mescolando continuamente. Fatto il miscuglio perfetto, si passa ancor calda per pannolino, ovvero si chiude il matraccio e si lascia per parecchi giorni in riposo per decantarla da quel piccolo deposito che si forma, anche quando la resina sia stata bene scelta e lavata.

Digitized by

Le proporzioni comuni delle due sostanze sono:

Resina dammara	100 gr.
Essenza di trementina	150 »

2° *Processo della vernice all'essenza, per semplice soluzione.*

Si prende la resina e, fattane la scelta e pulita come si è detto precedentemente, si pone in matraccio di vetro, e si aggiunge l'essenza di trementina; si chiude il matraccio con vescica, facendovi qualche foro con la punta di uno spillo, oppure si pone nella bocca del matraccio un turacciolo di sughero che porti un tubo di vetro affilato in punta ed avente un piccolissimo foro. Si tiene all'azione di un lento calore, fra i +30 ai +50° centigradi, ovvero ai raggi solari, avendo cura di tempo in tempo d'imprimere al recipiente un movimento di rotazione in modo che quella parte di resina che si discioglie nel punto di contatto coll'essenza, possa distribuirsi per tutta la massa; e così si continua fino a soluzione compiuta.

Le proporzioni sono come per la precedente.

Detto dei due processi principali, aggiungeremo alcune ricette con ispeciali avvertenze, quali si trovano in varii autori.

Vernice di dammara, di Heller. — Si polverizzano 250 gr. di resina di dammara scelta; si fanno sciogliere versandovi sopra 500 gr. di essenza di trementina bollente; si agita continuamente e, dopo raffreddata, si feltra.

Vernice di dammara, di Miller. — Si polverizza la dammara pura e scelta; se ne prendono gr. 250 e si gettano in un pentolo di terra verniciato, e vi si versa sopra essenza di trementina (da 125 a 150 gr.); si mescola, e si mette a un calore piuttosto moderato. La massa si scioglie, e quando comincia a dar segni di bollitura si toglie dal fuoco e si aggiunge altra essenza di trementina (circa 125 a 150 gr.), mescolando di continuo. Dopo si rimette sul fuoco e si lascia fino a che torni a dare indizii di bollitura; infine si filtra per pannolino. L'autore propone inoltre di aggiungervi da 7 ad 8 gr. di canfora.

Vernice di dammara all'etere. — Questa vernice ha la proprietà di essere più essiccativa delle precedenti, ma però è meno resistente.

Si procede nel modo seguente: si prende la resina e, fattane la scelta, si polverizza finamente; si espone al sole per qualche tempo stesa in sottile strato, onde togliere le minime traccie d'umidità, oppure si pone in istufa a lento calore. Dopo si getta in matraccio, e vi si versa a poco a poco l'etere solforico, agitando. Si chiude il matraccio e si lascia in riposo per qualche giorno, poscia si decanta. Si noti che la soluzione si effettua tanto più sollecitamente, quanto maggiore è il tempo che la resina è stata esposta all'aria o al sole, dopo polverizzata.

Proporzioni delle due sostanze:

Resina dammara polverizzata . .	100 gr.
Etere solforico	250 »

Vernice alla benzina. — Si polverizza la resina dammara colle cautele come per la vernice all'etere, e si pone in matraccio che contenga la benzina; si chiude e si dibatte. Un lievissimo innalzamento di temperatura facilita molto la soluzione.

Le migliori proporzioni sono:

Resina dammara	100 gr.
Benzina	200 »

Si noti che la benzina deve essere ben priva d'umidità, il che si ottiene tenendola in digestione precedentemente con un poco di cloruro di calcio fuso.

Noteremo infine due ricette in cui l'alcole e l'olio di lino entrano in composizione per modificare la vernice; l'alcole le comunica maggiore omogeneità e sottigliezza di strato; l'olio le comunica più consistenza e solidità.

1° Dammara polverizzata e secca .	100 gr.
Etere solforico	100 »
Alcole assoluto od almeno a 98° centesimali	100 »
2° Vernice dammara ottenuta col primo processo qui descritto, ossia per fusione	100 »
Olio di lino essiccativo . . .	4 »

In generale le vernici di dammara non sono resistenti agli agenti comuni, cioè all'acqua, al sole ecc., per cui se ne riserva l'uso piuttosto per l'interno degli appartamenti, e per lavori di carta o di legno, e non molto soggetti all'attrito.

DAMMARICO ACIDO (*chim. gen.*). *Vedi* DAMMARA D'AUSTRALIA.

DAMMARILICO ACIDO (*chim. gen.*). *Vedi* DAMMARA DELLE INDIE.

DAMMARILO (*chim. gen.*). *Vedi* DAMMARA DELLE INDIE.

DAMMARILO (EMIDRATO DI) (*chim. gen.*). *Vedi* DAMMARA DELLE INDIE.

DAMMARINA (*chim. gen.*). *Vedi* DAMMARA DELLE INDIE.

DAMMAROLO (*chim. gen.*). *Vedi* DAMMARA D'AUSTRALIA.

DAMMARONE (*chim. gen.*). *Vedi* DAMMARA D'AUSTRALIA.

DAMOLICO ACIDO (*chim. gen.*). *Vedi* DAMALURICO ACIDO.

DAMOURITE (*chim. min.*). — Appartiene al gruppo delle cloriti, nella tribù dei silicati. Potrebbe dirsi ancora mica potassifera, idratata. La varietà di Pontivy, analizzata dal Delesse, ha dato per risultato:

Digitized by Google

Silice	45,22
Allumina	37,85
Potassa	11,20
Acqua	5,25
Ferro	traccie

A Pontivy, in Bretagna, accompagna la distene, formandone la ganga; si trova pure ad Horrsyöberg nel Wermland. Durezza = 2...3; peso specifico 2,792. Colore giallastro; lucentezza madreperlacea. Divergenza di assi ottici da 10°...12° (Descl.).

Una varietà di questo minerale si chiama *sevicite;* secondo List, si compone così:

Silice	49,00
Allumina	23,65
Monossido di ferro	8,07
Magnesia	0,94
Calce	0,63
Soda	1,75
Potassa	9,11
Acqua	3,41
Biossido di titanio	1,39
Fluoruro di silicio	1,60

Si trova presso Nerothal nel Wiesbaden.

La struttura di queste sostanze è fogliacea, simile a quella della mica.

DANALITE (*chim. min.*). — Minerale assai affine al tipo dei granati (silicati), ricco di glucina e di ossido di zinco. È isometrico, e generalmente cristallizzato in ottaedri; fonde facilmente al cannello annerendosi sugli spigoli. Con soda svolge acido solfoidrico, e lascia separarsi della silice gelatinosa. Durezza = 5,5...6; peso specifico 3,427. Fu analizzata da Cooke:

Silice	29,88
Protossido di ferro	28,13
Protossido di manganese	5,71
Protossido di zinco	18,15
Glucinia	14,72
Allumina	traccie
Solfo	4,82
Calce	0,83
Magnesia	traccie

Si trova nel granito di Rockport e di Glocester nel Massachusetts.

DANBURITE (*chim. min.*). — Monosilicato di calce, con acido borico, triclino, che offre qualche analogia coll'*axinite*. È di un colore giallo pallido, translucido, ed è fragilissimo. Durezza = 7; peso specifico 2,95. Al cannello si fonde in vetro incoloro che alla fiamma ossidante diviene verdognolo.

Analisi di Smith e Brush.

Silice	48,10
Acido borico	27,73
Sesquiossido di alluminio e di ferro	0,30
Sesquiossido di manganese	0,56
Calce	22,41
Magnesia	0,40
Ign.	0,50

Giace nelle dolomiti di Danbury nel Connecticut, con ortose e con oligoclasio.

DATISCA CANNABINA (*chim. gen.*). — Pianta indigena del Levante e dell'India, che si usa molto nell'India stessa, in Italia e nella Francia meridionale per tingere la seta di un giallo solido.

Braconnot n'estrasse dalle foglie una materia colorante, cui diede nome di *giallo di datisca*, e che preparò facendo una decozione acquosa delle foglie, precipitandola coll'acetato neutro di piombo in tenue quantità, feltrando per separare il precipitato gommoso formatosi, aggiungendo potassa al liquido, indi precipitando compiutamente coll'acetato di piombo. La posatura gialla che si raccoglie al fondo dev'essere lavata, trattata coll'acido solforico, che rende libera la materia colorante, la quale rimane disciolta nel liquido. Si svapora questo, da cui rimane un residuo di colore giallo-bruno pallido, in massa trasparente, solubile facilmente nell'acqua, insolubile nell'alcole. La soluzione acquosa sbiadisce col mezzo degli acidi, s'infosca cogli alcali e col protosolfato di ferro, e passa al giallo chiaro coll'allume. Le stoffe mordanzate coll'allume, quando siano immerse nella soluzione di questa materia colorata, n'acquistano un giallo permanente.

Watl propose di fare colla decozione concentrata della pianta, cui si aggiunge tenue quantità di potassa, un inchiostro giallo.

DATISCETINA, $C^{15}H^{10}O^{6}$ (*chim. gen.*). — S'ingenera dall'azione degli acidi diluiti o della potassa concentrata sulla datiscina, che soggiace ad uno sdoppiamento, come fanno i glucosidi, senza che vi intervengano gli elementi dell'acqua. Nè l'emulsione nè la fermentazione sono capaci di produrre tale decomposizione:

$$\underbrace{C^{21}H^{22}O^{12}}_{\text{datiscina}} = \underbrace{C^{15}H^{10}O^{6}}_{\text{datiscetina}} + \underbrace{C^{6}H^{12}O^{6}}_{\text{glucoso.}}$$

Per ottenerla si fa bollire per alcuni minuti la datiscina coll'acido solforico debole. Il liquido s'intorbida e depone la datiscetina in aghetti scoloriti.

Si può anche preparare pigliando le acque madri della datiscina, precipitandole col sottoacetato di piombo, per cui la datiscina che vi si contiene si depone in composto piombico insolubile, indi decomponendo questo coll'acido solfidrico: la datiscina, resa libera, rimane sciolta nel liquido. Vi si aggiunge acido solforico, si fa bollire, e la datiscetina si separa in istato cristallino, come si disse. Così ottenuta, si purifica facilmente facendola cristallizzare per una seconda volta.

Digitized by Google

La datiscetina cristallizza facilmente in aghi scoloriti; è insipida, quasi insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole acquoso, d'onde l'acqua la precipita in gran parte, solubile facilmente nell'etere, da cui cristallizza in aghetti per evaporazione. Scaldandola si fonde a temperatura superiore ai 180° c., e regolando il calore con precauzione, si sublima in parte, mentre in parte si decompone con odore di caramele. Quando il calore è forte si accende, e brucia di seguito.

È intaccata con violenza dall'acido nitrico, anche a freddo, con isprigionamento di vapori nitrosi e formazione di una sostanza resinosa, la quale poi vi si discioglie in rosso: colla evaporazione del liquido se ne ritrae dell'acido picrico, ma non dell'ossalico. Bollita con acido nitrico allungato, composto di 1 p. di acido e 10 p. di acqua, ingenera dell'acido nitrosalicilico. Distillandola coll'acido solforico debole e il bicromato di potassa, fornisce un liquido acquoso, che tinge di rosso i sali ferrici e possiede l'odore dell'acido saliciloso.

Si discioglie facilmente negli alcali acquosi, d'onde è riprecipitata col mezzo degli alcali. Allorchè si faccia cadere a poco a poco sull'idrato di potassio in fusione, svolge idrogeno e si scioglie in colore arancione vivo; saturando con acido cloridrico la materia raffreddata, se ne separa una sostanza resinosa, la quale scaldata si sublima in cristalli scoloriti ed aghiformi, aventi l'aspetto dell'acido benzoico, e che producono coi sali ferrici la reazione dell'acido salicilico.

Quando si mescolano soluzioni alcoliche di acetato di piombo e di datiscetina, se ne ottiene un precipitato giallo scuro, della formola $C^{15}H^{8}PbO^{6}$.

DATISCINA, $C^{32}H^{35}O^{12}$ (*chim. gen.*). — Glucoside contenuto nella *datisca cannabina*, scoperto da Braconnot nel 1816 nelle foglie della pianta e studiato con grande accuratezza. Per lungo tempo se n'ebbe cognizione sì poco esatta, che fu creduta comunemente non diversa dall'inulina, onde fra i sinonimi di questa si trova negli autori anche il nome di datiscina. Stenhouse nel 1855 avendone ripreso lo studio, dimostrò all'evidenza che il composto scoperto da Braconnot era una sostanza speciale, troppo diversa da quella con cui era stata confusa.

Per prepararla si fa un estratto con alcole metilico dalla radice ben pestata della *datisca cannabina*, si svapora a consistenza di sciloppo e si mesce con mezzo volume di acqua; si decanta il liquido dalla materia resinosa che si è deposta, e si pone a svaporare spontaneamente. Ne cristallizza la datiscina impura, che si spreme fra carta bibula e si ridiscioglie nell'alcole, a cui si aggiunge acqua perchè determini una seconda posatura di materia resinosa; la soluzione diluita dopo un certo tempo depone il glucoside quasi puro. Replicando in ultimo il trattamento alcolico ed acquoso riesce quasi scevro di materie eterogenee; tuttavolta un poco di tannino intromesso nella soluzione alcolica ne separa un po' di gelatina, con che la purificazione riesce più perfetta.

La datiscina pura cristallizza in aghi setacei e scoloriti quando si separa dalla soluzione alcolica bollente. È poco solubile nell'acqua fredda ed assai più nella calda, da cui si depone in laminette mentre il liquido si raffredda. Si scioglie con facilità nell'alcole freddo ed in qualsivoglia proporzione nel bollente, d'onde l'acqua la precipita immediatamente se la soluzione è concentrata; se diluita, occorre un certo tempo. Si scioglie meno nell'etere, d'onde si ottiene in bei cristalli quando si pone l'etere ad evaporazione spontanea. Tali soluzioni posseggono sapore amaro e non hanno reazione nè acida, nè alcalina.

Posta al calore, si fonde a 180°: dirigendovi una corrente d'aria, forma una tenue quantità di sublimato cristallino. Portando la temperatura più in alto, carbonizza svolgendo odore di caramele.

Fatta bollire con acido solforico od acido cloridrico diluiti, si sdoppia facilmente in datiscina ed in glucoso. Non è decomposta similmente dall'emulsina e per via di fermentazione. Si scioglie nell'acido nitrico diluito ingenerando acido picrico ed acido ossalico; fa ugualmente coll'acido nitrico concentrato.

Sembra che possegga le qualità di un acido debole poichè si discioglie negli alcali e nell'acqua di barita o di calce colorandoli di giallo intenso; gli acidi aggiuntivi ne la precipitano, facendo sparire il colorameto. In soluzione acquosa forma un precipitato giallo chiaro coll'acetato di piombo, sia neutro od acido; lo produce giallo anche col percloruro di stagno, verdiccio coi sali di rame, bruno coi sali ferrici. Fornisce datiscetina quando è bollita con liscivia di potassa caustica: a freddo vi si scioglie inalterata. Fatta cadere sulla potassa in fusione, ingenera pure datiscetina, ma questa rimane decomposta.

In soluzione acquosa, fatta bollire per più ore, si sdoppia come si disse che fa cogli acidi diluiti.

DATOLITE (sin. *Calce borata silicea; Esmarkite; Humboldtite;* varietà *Botriolite*) (*chim. min.*). — È una bella specie minerale, i cui cristalli, non di rado voluminosi, nitidi, limpidi e molto istruttivi per numerose modificazioni, spettano al sistema monoclino. Possiedono un distinto clivaggio basale. Talvolta si riducono in gruppetti botrioidali o globulari, con struttura bacillare, raggiata, ecc.

Incolora, o verdognola, giallo-pallida, rossastra, od ametistina. Lucentezza vetrosa; diafana o translucida; fragile con frattura ineguale o subconcoidale. Durezza = 5...5,5; peso specif. =2,989. Scaldata nel tubo chiuso svolge acqua. Al cannello si fonde, rigonfiandosi, in vetro che la fiamma colora in

verdastro. Con acido cloridrico dà silice gelatinosa.

I. *Varietà di Andreasberg*, analisi di Stromeyer, II. *Varietà di Arendal*, analisi di Rammelsberg. III. *Varietà di Caporciano*, analisi di Bechi. IV. *Varietà di Toggiana* (Modena), analisi di Tschermak. V. *Varietà di I. Royale* (America), analisi di Whitney. VI. *Varietà Botriolite di Arendal*, analisi di Rammelsberg.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Silice	37,36	37,65	37,50	38,2	37,64	36,08
Acido borico	21,26	21,24	22,03	21,2	21,88	19,34
Calce	35,67	35,41	35,34	34,9	34,68	35,22
Acqua	5,71	5,70	1,56	5,7	5,80	8,63
Allumina	—	—	0,85	—	—	—
Magnesia	—	—	2,12	—	—	—
Sesquiossido di manganese	—	—	—	—	traccie	—
	100,00	100,00	99,40	100,0	100,00	99,27

Sta nelle roccie trappiche, nei basalti amigdaloidi, nelle serpentine, oficalci ed ofisilici, nei gabbri, nelle dioriti, più di raro nel granito. Le località di Kilpatrick Hills (Scozia), di Arendal (Norvegia), di Andreasberg (Svezia), di Seisser Alpe (Tirolo), Montecatini (Toscana), ne somministrano i più notevoli saggi; bellissimi cristalli ne furono trovati nel gabbro rosso di Toggiano nella provincia di Modena.

DATTERI (*chim. gen.*). — Frutti del *phœnix dactylifera*, albero che cresce nell'India, nella Persia, e specialmente in Africa, nel Biledulgerid o paese dei datteri, vasto territorio al sud dell'Atlante e dell'Algeria, che si stende dall'impero di Marocco alla reggenza di Tunisi. Ogni frutto consta di una bacca di forma ellittica, lunga e grossa come il pollice o a un dipresso, coperta di epidermide sottile rossogialliccia, e di una sostanza carnosa, di sapore zuccherino vinoso un tantino viscido. Entro sta il seme, che ha per involucro un perisperma duro, osseo, a solcatura profonda da un lato. I migliori datteri vengono dall'Africa per la via di Tunisi.

Generalmente si raccolgono maturi, indi si espongono al sole acciò perdano il sapore amarognolo, e loro rimanga solo quel dolcigno che li rende graditi al palato. La parte carnosa contiene zucchero cristallizzabile, stando all'asserzione di Bonastre; ma, stando al Reinsch, sarebbe zucchero di frutti, nella proporzione del 58 per 100, insieme con 9 p. c. di pectina ed altre materie.

La palma del dattero è la provvidenza degli Arabi, come la palma del cocco (*vedi* Cocco) fornisce il necessario per sussistere ai selvaggi dell'Oceano Pacifico. Del midollo fanno alimento; del sugo fermentato fanno una bibita fermentata detta *lakhbi*; raccogliendo la pianta giovane, se ne cibano con diletto. Dai frutti, spremendoli, estraggono una polpa dolce e gustosa, detta *miele di datteri*, e che loro serve in cambio dello zucchero e del burro; seccandoli al sole e macinandoli ne traggono la *farina*, di cui compongono focaccie secche, inalterabili, che portano seco nei loro viaggi e di cui si cibano per via, stemperandole semplicemente nell'acqua.

Kletzinsky da 100 parti di datteri estrasse:

Sostanza carnosa	85
Semi ossei	10
Epidermide	5
	100

Separata la carne dai semi, vi trovò:

Materia zuccherina	36,0
Pectina e materia pectica	9,0
Altre sostanze solubili nell'acqua	23,0
Acqua	30,0
Cumarina	0,1
Acido citrico ed altre sostanze	1,9
	100,0

Dai semi disseccati Reinchs estrasse:

Gomma	36
Cellulose	40
Tannino, materia grassa, acqua, ecc.	24
	100

DATTERI (*farm.*). — Sono addolcenti; fanno parte dei quattro frutti pettorali, e si usano in qualche preparazione farmaceutica. Se ne fa *decotto* con 50 gr. di datteri ed un litro di acqua.

La *pasta di datteri* si fa con

Datteri	750
Zucchero	2500
Gomma arabica	3000
Acqua	15000
Acqua di fiori d'arancio	280

Si prepara una decozione coi datteri ed una parte dell'acqua, si feltra, vi si aggiunge lo zucchero e la gomma polverizzata, convertita in mucilagine coll'altra porzione dell'acqua e feltrata ugualmente; si svapora agitando sempre fino a consistenza di sci-

Digitized by Google

loppo densissimo, e in allora vi si unisce l'acqua di fiori d'arancio, si tiene nel bagno maria bollente per 12 ore togliendo la crosta che vi si forma alla superficie; si cola in ultimo la pasta entro stampi di latta che si pongono in istufa acciò acquisti la consistenza necessaria.

DATURA (*chim. gen.*). — Genere di piante, le quali appartengono all'ordine delle solanacee. Tanto le parti erbacee quanto i semi della *datura stramonium*, o stramonio, contengono un alcaloido venefico, che fu detto *daturina*, e che Planta considera come identico coll'atropina; ed un acido organico, da Peschier reputato come acido particolare della pianta, a cui diede nome di *acido daturico*, ma che, stando al Brandes, sarebbe identico coll'acido malico.

Souchay analizzò le ceneri dei semi dello stramonio e vi trovò per 100 parti:

Potassa	17,8
Soda	12,6
Calce	3,6
Magnesia	15,5
Sesquiossido di ferro	3,4
Anidride fosforica	30,6
Silice	4,6
Residuo carbonoso	10,2
	98,3

I fiori vuolsi che siano venefici non meno dei semi e delle foglie. Walz analizzò i semi della *datura arborea*, da cui estrasse daturina, acido malico, un olio fisso, ecc., e nelle ceneri dei medesimi, per 100 parti:

Potassa	8,5
Soda	4,5
Calce	7,0
Magnesia	11,4
Allumina	9,5
Silice	21,2
Anidride solforica	5,7
Cloro	2,5
Anidride carbonica	13,4
	83,7
Acido fosforico e materia carbonosa?	16,3
	100,0

DATURA STRAMONIUM (*farm.*). *Vedi* STRAMONIO (*farm.*).

DATURINA (*chim. gen.*). — Alcaloido che per la prima volta fu trovato da Brandes nel *datura stramonium*, indi studiato da Hesse e Geizer. Planta dimostrò che per la composizione, per la maggior parte dei caratteri chimici e per l'azione fisiologica di dilatare le pupille si agguaglia coll'atropina, onde concluse che l'una e l'altra fossero una sola e identica sostanza; opinione alla quale si adagiarono quasi tutti i chimici. Fu da ciò che in quest'Opera, nel vol. II, pag. 642, parlando dell'atropina, la descrivemmo tutt'assieme come daturina; se non che, avendo poi considerato che il Soubeiran addusse buone ragioni per riguardare i due alcaloidi piuttosto isomeri che identici, credemmo opportuno di riparlarne in questo luogo.

Le ragioni onde Soubeiran diede appoggio al suo opinare sono le seguenti: 1° che la daturina cristallizza più facilmente dell'atropina; 2° che le soluzioni acquose de' suoi sali non sono precipitate dal bicloruro di platino, mentre l'atropina è precipitata; 3° che il cloruro d'oro v'induce un precipitato bianco, mentre coi sali d'atropina determina un precipitato giallo.

Alle differenze citate dal Soubeiran per credere diversa l'atropina dalla daturina possiamo aggiungere le seguenti da noi osservate:

Atropina. — Quando ad una gocciola della soluzione cloridrica diluita si unisce una gocciola di acido picrico sciolto per 1 p. in 200 p. di acqua stillata, da prima comparisce un torbido giallo che scompare, perchè cristallizza in istellette, visibili ad occhio nudo, e che, viste col microscopio, sono gruppi di tavole rettangolari lunghe, unite a modo di stelle.

Daturina. — Precipita pure in giallo coll'acido picrico, ma non forma col tempo i cristalli caratteristici dell'atropina. Esaminando col microscopio, appaiono lunghi aghi giallognoli in parte, ed in parte scoloriti. I gialli paiono ricevere il colore da iniezione del liquido.

Atropina. — Non precipita coll'acido tannico.

Daturina. — Dà coll'acido tannico un precipitato bianco, che dilegua lentamente.

Atropina. — Coll'acido iodidrico iodurato da un precipitato rosso, che imbruna e sminuisce col tempo. Dopo venti ore, osservato col microscopio, il precipitato si è raccolto in gruppi di cristalli informi, di colore avana.

Daturina. — Col detto reagente precipita in rosso, che poi s'imbruna come coll'atropina, ma sminuisce meno dopo venti ore, conserva il colore rosso-arancio, e visto col microscopio vi si vede una continua screziatura di goccioline di forme diverse, arancie o di un rosso aranciato, con ciuffi cristallini bianchi, aghiformi verso la periferia.

Per estrarla dallo stramonio se ne prendono i semi, si polverizzano, si trattano coll'alcole debole al calore dell'ebollizione, e si fa digerire il liquore alcalino con 15 p. di magnesia per 100 p. di semi adoperati. Si scolora il liquido col carbone animale purificato, si feltra, si riduce a metà per evaporazione e se ne ha cristallizzata la daturina (Simes.). Circa ai caratteri fisici e chimici nulla avremmo da dire oltre a quello che fu esposto per l'atropina, fatta

Digitized by Google

eccezione dei contrassegni differenziali indicati dal Soubeiran e da noi.

Gunther insegnò recentemente (1870) un mezzo per dosare l'atropina e la daturina, sì nell'*atropa belladonna* che nella *datura stramonium*, che può anche valere come processo di preparazione.

Si prende la pianta seccata accuratamente, tagliuzzata e pestata, e si fa digerire, tra i 30° ai 40° c., con acqua inacidita dall'acido solforico. Si feltra il liquido, si chiarifica, si svapora a bagno maria fino a consistenza sciloppose, e si tratta il residuo con 3 volumi d'alcole affine di precipitare il principio mucilaginoso.

Passate 24 ore, si feltra, si distilla per ricuperare l'alcole, ed allorquando tutto l'alcole fu scacciato, si agita il residuo con petrolio leggiero o petroleina che gli toglie la materia resinosa. Si decanta il petrolio, e si neutralizza coll'ammoniaca la soluzione acquosa, indi si sbatte più e più volte col cloroformio, il quale s'impadronisce dell'alcaloide e lo discioglie. Si agita con acqua la soluzione cloroformica per sottrarle i sali ammoniacali, poi si pone a svaporare spontaneamente, e il residuo pesato rappresenta la quantità della daturina o dell'atropina che erano contenute nelle due piante.

DATURINA (*chim. tox.*). *Vedi* ATROPINA (*chim. tox.*).

DAVYNA (sin. *Sommite*) (*chim. min.*). — *Varietà di nefelina*, che si trova nei blocchi di lava preistorica del monte Somma (Vesuvio). Da un'analisi di Monticelli e Covelli si ha:

Silice	42,91
Allumina	33,28
Sesquiossido di ferro	1,25
Calce	2,02
Potassa	7,43

Rammelsberg vi trovò 1,96 di acqua, traccie di acido carbonico, e notevole proporzione di soda (15,85 per 100), restando perciò dubbio se le materie analizzate dai nominati chimici appartenessero veramente alla medesima specie minerale. Al cannello si fonde in vetro incoloro; con gli acidi dà silice gelatinosa.

DECACRILICO ACIDO, $C^{10}H^{18}O^2$ (*chim. gen.*). — Estratto da Siewert (1867) dal sughero, trattando questo con alcole a 95° e al calore di bagno maria.

È una massa bianca che disseccandosi ingiallisce. Fonde a 86°. È solubile in 1200 parti di alcole freddo e in 52 p. se bollente. È poco solubile nell'acqua bollente. Ha proprietà acide poco pronunciate. Riguardo alla composizione sarebbe il decimo termine della serie $C^nH^{2n-2}O^2$ degli acidi acrilici, da cui il suo nome. Fu pochissimo studiato.

DECENILENE, $C^{10}H^{18}$ (*chim. gen.*). — Nome dato da Reboul e Truchot ad un carburo $C^{10}H^{18}$ della serie C^nH^{2n-2}. Fu preparato (1868) scaldando per sei ore in vasi chiusi il *decilene monobromurato* $C^{10}H^{19}Br$ con tre volte il suo volume di potassa alcolica. Si separa dal decilene monobromato rimasto inalterato e da un etere misto $C^{10}H^{19}.O.C^2H^5$, per distillazioni frazionate.

È liquido più leggero dell'acqua, bollente a 165°: densità =0,784 a 10°; densità di vapore =4,615. Esso sta all'*idruro di decile* e al *decilene* nello stesso rapporto che il *valerilene* sta all'*idruro d'amile* ed all'*amilene*:

C^5H^{12}	$C^{10}H^{22}$
idruro di amile	idruro di decile
C^5H^{10}	$C^{10}H^{20}$
amilene	decilene
C^5H^8	$C^{10}H^{18}$
valerilene	decenilene.

Trattato con bromo fornisce due bromuri $C^{10}H^{18}Br^2$ e $C^{10}H^{18}Br^4$.

Non si sa ancora se il decenilene sia il vero omologo dell'acetilene, e quindi se gli convenga la formola

$C^8H^{17} — \overset{\shortparallel}{C} — \overset{\shortparallel}{C} — H$ (1).

Si conoscono altri carburi della formola $C^{10}H^{18}$, come ad esempio il carburo $C^{10}H^{18}$ ottenuto da Calvi e Paterson distillando il sale di calcio dell'acido sebacico con eccesso di calce; il *mentene* ottenuto distillando la canfora di menta con acido solforico o anidride fosforica (Walter); il *canfolene* preparato distillando la canfora coll'iodo (Claus). Probabilmente il *decenilene* è isomero col *rutilene* $C^{10}H^{18}$ ottenuto da Bauer (1865) (vedi vol. 1°, pag. 751) distillando il *dibromuro di diamilene*, $C^{10}H^{20}Br^2$ con potassa alcolica; infatti il rutilene di Bauer bolle a 150°, mentre il decenilene bolle a 165°.

Berthelot (1869), trattando l'essenza di trementina $C^{10}H^{16}$ con 20 p. di acido iodidrico a 200° per molte ore, ottenne un carburo $C^{10}H^{18}$, che chiamò *idruro di canfene*, bollente a 165°, e che nelle sue proprietà somiglia affatto al decenilene.

---

(1) Secondo Friedel, i carburi C^nH^{2n-2}, veri omologhi dell'acetilene, contengono il gruppo C^2H, cioè C—C—H unito ad un carburo C^nH^{2n+1} o C^nH^{2n-7}, e quindi s'avrebbe:

$H — \overset{\shortparallel}{C} — \overset{\shortparallel}{C} — H$ *acetilene*,
$CH^3 — C — C — H$ *allilene*,
$C^3H^7 — C — C — H$ *propilacetilene*,
$C^6H^5 — C — C — H$ *fenilacetilene*,
ecc. ecc.

I carburi C^nH^{2n-2}, che non danno combinazioni metalliche con i sali rameosi e d'argento non sono veri omologhi dell'acetilene ed hanno una costituzione diversa; ad essi appartengono, per esempio, il *valerilene*, il *crotonilene* e molto probabilmente il *decenilene*. (G.).

Digitized by Google

DECHENITE (sin. *Aeroxeno*, *Eusinchite*) (*chim. min.*). — Vanadiato di piombo, concrezionato, stalattitico. Rosso, aranciato o bruno. Polvere gialla. Durezza = 3....4; peso specifico 5,6....5,81. Al cannello fonde in vetro giallo assai facilmente. Sul carbone nella fiamma di riduzione lascia un globulo di piombo, con areola biancastra. Accompagna i minerali di piombo a Dahn, a Freiburg, ecc.

Varietà di Dahn, analizzata da Bergemann.

Acido vanadico	47,16
Ossido di piombo	52,92

Varietà di Freiburg, analizzata da Rammelsberg.

Acido vanadico	24,22
Ossido di piombo	57,66
Ossido di zinco	15,80
Ossido di rame	0,68
Acido fosforico ed arsenico. . . .	1,64

A questa varietà si diede il nome di *eusinchite*.

DECILE (IDRURO DI) (sin. *Idruro di rutile*, *Diamile*), $C^{10}H^{22}$ (*chim. gen.*). — L'identità del diamile coll'idruro di decile fu ammessa da Cahours nel 1863, perchè trattando col cloro questi carburi ottenne due derivati clorurati $C^{10}H^{21}Cl$ identici. Wurtz nel 1871 ha ottenuto dal bromuro di decilene, sottoposto all'azione dell'idrogeno nascente, l'idruro di decile $C^{10}H^{22}$, che gli si dimostrò alquanto differente dal diamile; ciò può spiegarsi sapendosi che moltissimi sono gl'isomeri possibili della formola $C^{10}H^{22}$.

La storia di questo carburo trovasi descritta in quest'Opera (vol. I, pag. 747) all'articolo AMILE.

Solo diremo che il Berthelot (1869) lo rinvenne abbondante fra i prodotti d'idrogenazione, con acido iodidrico, del diamilene e dei carburi canfenici.

DECILENE, $C^{10}H^{20}$ (*chim. gen.*). — Rappresenta il decimo termine dei carburi bivalenti C^nH^{2n}. È isomero del *diamilene*. Ottenuto da Cahours (1863) trattando il *cloruro di decile* $C^{10}H^{20}Cl$, preparato dall'idruro di decile dei petrolii, con potassa alcolica.

Bolle a 158-160°. Trattato con bromo genera un bromuro $C^{10}H^{20}Br^2$ che, scomposto con potassa alcolica, distillato il prodotto a bagno d'olio e precipitato con acqua, fornisce *decilene* e *decilene monobromurato* $C^{10}H^{19}Br$. Il *decilene monobromurato* è un liquido incoloro che imbrunisce alla luce, di densità = 1,109 a 15°, bolle a 215° (Reboul). Nella preparazione del decilene si ottiene inoltre l'etere misto *etildecilico*, $C^{10}H^{20}.O.C^2H^5$, bollente a 200° e di densità = 0,796 a 18° (Truchot).

DECILICHE COMBINAZIONI (*chim. gen.*). — La serie *decilica* o *caprica* contenente C^{10} è una delle serie grasse le meno studiate.

Ai composti derivanti dal carburo saturo $C^{10}H^{22}$ appartiene l'alcole *caprico* o *decilico* o *rutico*, che fu ottenuto da Cahours dall'idruro di decile de' petrolii, trasformando questo in $C^{10}H^{20}Cl$, indi in acetato di decile e scomponendo l'acetato con potassa. È liquido bollente a 210-215°. Borodin per l'azione del sodio sull'aldeide valerica ottenne un composto $C^{10}H^{22}O$, che sembra isomero coll'alcole caprico (vedi vol. III, pag. 674).

L'*aldeide decilica* (*caprica* o *rutica*) non si conosce con certezza. I lavori di Wagner che tendevano a provare esser l'essenza di ruta composta quasi esclusivamente di aldeide decilica, come ammise Gerhardt, furono riconosciuti inesatti. Recentemente fu fatta la sintesi dell'essenza di ruta distillando una miscela di caprato e acetato calcico (Gorup-Bezanez e Grimm, 1871). Si ottenne così per distillazioni frazionate un liquido incoloro bollente da 223-225°, di densità = 0,8268, che si solidifica a 5-6° e forma un composto col bisolfito di sodio. Esso liquido ha la formola $CH^3.CO.C^9H^{19}$ (*metilcaprinile* o *metilnonilacetone*) ed è identico all'essenza di ruta naturale. Questa sintesi confermò la formola $C^{11}H^{22}O$ data da Williams all'essenza di ruta (vedi RUTA [ESSENZA DI]). Già prima che se ne facesse la sintesi, Strecker considerava l'essenza di ruta come *metilcaprinile*. Harbrodt credette che ossidando la essenza di ruta si formasse acido caprico; però nel 1870 Giesecke dimostrò invece che si forma acido pelargonico e acetico, come aveva prima osservato Gerhardt, e ciò sta in relazione colla costituzione dell'essenza di ruta, cioè del *metilcaprinile*.

Ai composti decilici appartiene anche l'*acido caprico*, che fu descritto in quest'Opera nel vol. III, a pag. 673. Riguardo a quest'acido aggiungeremo solo un cenno degli ultimi lavori di Grimm. Questi, trattando con soda caustica la parte bollente a 140° dell'olio delle distillerie proveniente da vini (*Weinfuselöl*) ungheresi, e scomponendo i sali sodici con acido solforico, ne ricavò acido caprilico e acido caprico.

L'*acido caprico* (o *decilico*), $C^{10}H^{20}O^2$, fonde a 30° e si solidifica a 29°,5, bolle a 268-270°.

Il *caprato di metile* ha odore gradevole di frutta, bolle a 223-224°; è più leggiero dell'acqua; insolubile nell'acqua, si scioglie in alcole ed etere.

Il *caprato di amile*, che è la parte principale componente quest'olio, bolle a 275-290° scomponendosi parzialmente; è più leggero dell'acqua, nella quale è insolubile.

Il *caprinone*, $C^{19}H^{38}O = C^9H^{19}.CO.C^9H^{19}$, si forma per la distillazione secca del caprato di calcio. È cristallizzato in lamine madreperlacee, insolubili nell'acqua, solubili in alcole. Fonde a 58° e si solidifica a 56°. Bolle senza scomporsi a 350°. Ossidato fornisce acido caprico e forse acido caprilico.

L'acido caprico trattato col percloruro di fosforo

Digitized by Google

fornisce il *cloruro di caprinile* $C^{10}H^{19}O.Cl$, bollente a 200°, più denso dell'acqua, dalla quale è facilmente scomposto.

DECOLORANTI (*chim. gen.*). *Vedi* SCOLORANTI SOSTANZE.

DECOLORIMETRO e COLORIMETRO DI DUBOSC E MENE (*chim. tecn.*). — Quest'apparecchio, col quale si può determinare la facoltà decolorante dei neri animali per le raffinerie di zucchero, come a saggiare il valore di alcune materie tintoriali, è fondato sul principio stesso del saccarimetro. L'occhio osserva un unico disco partito in due; ciascuna metà è illuminata da una luce che ha traversato le due tinte che si vogliono raffrontare. Dalla quantità di materia impiegata per ottenere lo stesso effetto di tinta o di decolorazione, se ne induce la ricchezza della materia tintoriale o del nero animale esaminato. L'esame delle due figure 120, 121 farà comprendere senza lunga descrizione lo strumento ed il modo di servirsene. A è una lente in cui vengono a convergere, mediante il doppio rinvio di parallelepipedi PP' di cristallo, disposti sotto un angolo di 46 gradi, i raggi luminosi riflessi da uno specchio S, i quali hanno attraversato i liquidi contenuti nei bicchieri o provini CC'. Si aumenta o si diminuisce la grossezza dello strato liquido CC' calando od inalzando due altri cilindri o tubi di vetro T T'. I raggi luminosi, dopo avere attraversato i bicchieri col loro

Fig. 120.

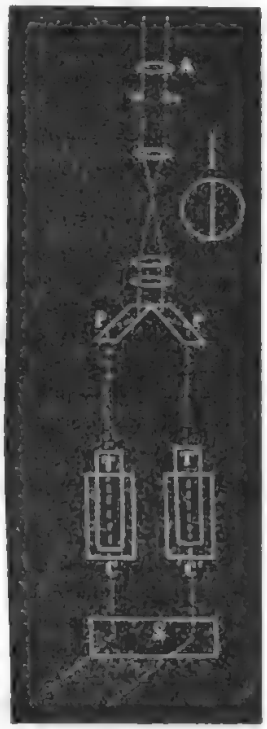
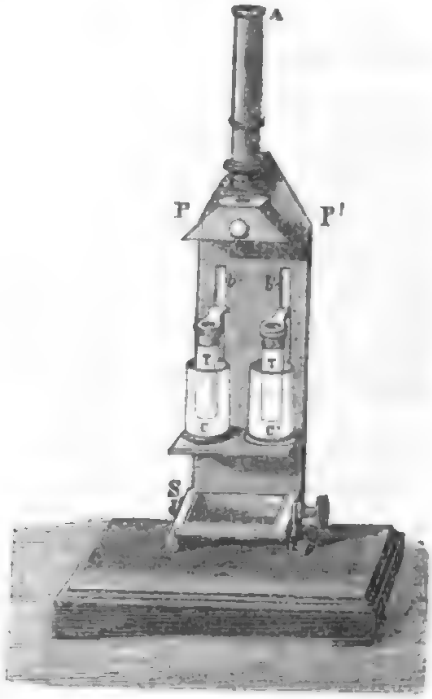


Fig. 121.



contenuto, arrivano in A sulle due metà del disco. Se si vede questo colorato uniformemente, è segno che le due materie saggiate sono eguali; se invece si osservano delle ineguaglianze nella intensità della tinta sulle due parti del disco, significa che le due materie esaminate comparativamente hanno un valore diverso.

Per determinare con questo strumento il valore di una materia tintoriale, si paragona questa con un'altra che si prende come tipo o termine di paragone. A tal fine si riducono ambedue allo stato liquido con una stessa quantità di solvente; i due liquidi sono poi versati nei bicchieri CC'; si abbassa quindi il cilindro T nel bicchiere C contenente la materia colorante, tipica fino ad un dato punto col mezzo di una ruota dentata che ingrana colla dentiera di cui sono muniti i margini delle due fessure longitudinali *b b'*. Si sprofonda in seguito il cilindro T' nel bicchiere C' fintanto che il disco abbia un colore uniforme. Trattandosi di un liquido della stessa tinta, ma più intenso del tipo, bisognerà sprofondare maggiormente il cilindro affine di diminuire la grossezza dello strato colorato che la luce deve attraversare per compensare la minore intensità dello strato del liquido tipico nell'altro bicchiere; quando invece la materia tintoriale da esaminare è meno ricca di colore di quella presa per confronto, il cilindro sarà meno immerso e però lo strato di liquido colorante di un'altezza maggiore

Digitized by Google

di quello del liquido tipo. Questi rapporti d'intensità e quindi di valore tintoriale sono indicati dietro lo strumento da regoli graduati, che si muovono da alto in basso insieme alle ruote dentate lungo le fessure P P', le quali a poca distanza dal margine portano esse pure una graduazione.

Volendo determinare il potere decolorante di un nero animale, si fa l'esperienza comparativamente con un nero tipico mescolato ad una stessa quantità di soluzione da decolorare, ed operando nel modo che abbiamo detto per le materie tintoriali: quando si vedranno eguali le tinte nel disco, si avranno indicate dalle divisioni dei regoli graduati la ricchezza dei singoli neri animali esaminati.

Dei colorimetri in genere e dei loro inconvenienti pel saggio delle materie prime dell'arte tintoria si dirà più estesamente alle parole TINTURA e TINTORIE MATERIE (SAGGIO DELLE).

DECORAZIONE CERAMICA (*chim. tecn.*).—È l'arte di ornare in varie foggie, principalmente col mezzo di colori, i varii lavori della ceramica, affine di trasfondere in essi più grazia, più bellezza, una maggiore vistosità che appaghi l'occhio e dimostri lusso ed eleganza.

Nel suo complesso costituisce un'arte a sé, e che dev'essere perciò trattata separatamente da quella di fabbricare le stoviglie; insieme colla quale talvolta forma un tutto indisgiunto, mentre molte altre volte è proprio da considerare come industria speciale.

Il sentimento del colore è talmente innato nell'uomo, che in qualsivoglia opera dell'arte, fino dagli incunaboli, si cercò di aggiungere pregio ai manufatti, ornandoli in un modo o nell'altro con materie che li coprissero di un dato colore, od uniformemente o di tratto in tratto, ed anche di più e varie tinte. Mancando le sostanze per colorare, l'ingegno supplì co' rilievi e cogl'incavi, di modo che la luce rimanendo decomposta o diversamente riflessa dalle superficie, vi apparissero de' chiaroscuri che fino ad un certo punto equivalevano ad un avvicendare alterno di tinte più fosche e più aperte che non fosse il fondo; ma ogniqualvolta l'uomo si potè giovare delle reali, le preferì alle apparenti.

I lavori ceramici, come altre materie, possono ricevere qualsivoglia specie di colori, fattivi aderire con mordenti appropriati, quali la calce, le vernici, gli olii, le gomme; ma tale maniera di fissazione è poco stabile, e non sarebbe opportuna che per opere le quali non abbiano da soggiacere a quegli usi in cui occorrono lavacri più o meno frequenti, e di essa si ragionerà in luogo più adatto. Qui pertanto ci restringeremo a dire dei colori fissati per via di vetrificazione, ossia coll'intermezzo del fuoco, il quale fa fondere le sostanze del colore insieme con quelle della invetriatura data al lavoro incotto, ne modifica più o meno profondamente le tinte, e fa apparire, dopo la sua potente azione, altri toni, altre sfumature, altri colori da quanto apparivano nell'atto dell'applicarli. Avendosi adunque colori vetrificati, non intaccabili dai solventi nè dagli elementi dell'aria e dagli effluvii che vi si trovano diffusi, ne segue che siano di grande stabilità e quasi inalterabili, per cui acquistano certe particolarità notevoli, giustamente apprezzate. Se non che alla gagliarda potenza trasmutatrice del fuoco non sogliono resistere tutte le materie usate per colori; onde è necessario saperle scegliere ed antivedere gli effetti che si otterranno dopo la cottura, sia che si applichino ad una per volta, o commiste; e la sola esperienza, oltre i precetti dei pratici, è capace di abituare l'occhio a leggere, per così esprimerci, sotto il velo delle tinte che hanno naturalmente tali materie, quali ne sorgeranno dopo che il fuoco le abbia trasmutate. Per qualsivoglia materia decorativa si deve adunque conoscere come si comporti sotto l'influsso di temperature elevate ed in comunione cogl'ingredienti commisti e coi principii vetrificanti; quanto convenga piuttosto ad una data quantità di terra fittile che ad altra; quale effetto produca secondo la parte su cui si appone, e con quale contrasto reagisca colle materie coloranti a cui sta contigua o vicina. Quando poi si deve procurarsela, non troppo importa se paia dura o dilatabile più o meno; importa bensì che tengasi conto del costo, della fusibilità che possiede in proprio, e che può ricevere dalla mischianza cogli altri componenti della pasta; dell'alterazione più o meno grave a cui può soggiacere dagli elementi dell'atmosfera esistente nella fornace in cui se ne compie la cottura; e, qualora sia stesa sulla invetriatura, e non sulla terra fittile direttamente, farà d'uopo eziandio prevedere le reazioni che ne succederanno. Allorchè la decorazione si effettua sulla pasta direttamente, e sotto la invetriatura, non le si richiede una fusibilità sua speciale; ma poniamo che si adoperi sulla invetriatura, come per le porcellane dure e tenere, si dovrà cercare che abbia una certa fusibilità, la quale sarà minore pel primo caso e maggiore pel secondo.

La fusibilità, indispensabile per gli ossidi metallici perchè si convertano in silicati coi componenti della vernice invetriante, e perciò piglino l'apparenza vitrea, tornerebbe nociva pei metalli, di cui vuolsi conservare il lucido che li rende sì splendidi e belli.

Appunti generali sulle materie coloranti.

Le materie principali che si pongono in opera nella decorazione ceramica a fuoco, sono gli ossidi metallici, le vernici opache, gli smalti, i colori, i metalli ed i lustri metallici: ne tratteremo in particolare, disgiuntamente.

Ossidi metallici. — Derivano dal regno minerale,

by Google

e sono o puri od in combinazioni saline già formate, o che si formano tra essi e gl'ingredienti della pasta o della invetriatura. Nel primo caso si ottengono stoviglie di pasta uniforme, rossa, gialla o bruna; e il principio colorante è l'ossido di ferro, il quale od appartiene per natura alle argille fittili, che sono l'elemento plastico, od alla sabbia, che è l'elemento antiplastico. Le paste delle arenarie o grè, che risultano tinte di verde dopo la cottura, sono nel caso di quelle argille, poichè traggono il colore dall'ossido di cromo che loro va associato, mentre quando appaiono tinte di azzurro non traggono il colore dal semplice ossido di cobalto, sibbene dal silicato di protossido di cobalto, che può esservi commisto già tutto formato, ovvero in istato di ossido, il quale poi, durante la cottura, si converte in silicato, traendo la silice occorrente dalla stessa pasta.

Vernici opache. — Sono composizioni non trasparenti, di colore gradevole, che si appongono sulle argille colorabili spiacevolmente dalla cottura, affine di coprirle in meglio. Dette vernici o si trovano naturalmente che contengono gl'ingredienti bisognevoli perchè sviluppino il colore desiderato, cioè portano con sè gli ossidi metallici che per cottura produrranno l'effetto voluto, ed in allora si preparano per semplice stemperazione nell'acqua e decantazione, affine di sottrarne le parti sabbiose e grossolane; come sono appunto le ocre. Altre volte si preparano artificialmente col mischiare a terre incolore alcuni ossidi, predisposti in precedenza valendosi dei processi chimici già noti.

Si sogliono anche chiamare vernici coprenti quelle paste bianche che si stendono sulla superficie delle stoviglie colorate originariamente, affine di togliere dalla vista la loro tinta spiacevole, o per diminuire la proporzione dello stagno occorrente nella invetriatura delle maioliche comuni; ed hanno per effetto di velare in parte od in tutto il colore sottoposto.

Possono poi ricevere o no la invetriatura, e nel primo caso la superficie delle stoviglie prende un bel lucido, e si può o darne di una sola composizione, o di varie composizioni accanto, in modo da ottenerne effetti di varii colori al di sopra della tinta uniforme sottoposta.

Smalti. — Differiscono dalla copertura precedente in quanto che posseggono aspetto vitreo, che può raggiungere perfino la limpidità perfetta. Per gl'ingredienti si attengono agli ossidi e sali metallici di cui fu discorso primamente, qualora l'uso che se ne fa fosse meglio precisato.

Smalti propriamente detti sono le mischianze vetrose, silicati, borosilicati, fosfosilicati per lo più multipli, che sono tinti da ossidi tenuti in soluzione dal flusso vitreo. La loro limpidità differisce conforme alla natura del flusso ed alla temperatura più o meno spinta innanzi a cui soggiacciono durante la cottura; per tale riguardo si hanno diversità considerevolissime.

Gli smalti ombreggianti di Rubelles sono cotti a gradi non troppo elevati di calore; i fondi dati per immersione alle porcellane dure ed il celadone dei Cinesi, a fuochi gagliardissimi, ed in essi la trasparenza non è mai perfetta. In certi casi gli smalti si appongono sugl'incotti, come quelli di Rubelles; in altri sulle ceramiche composte, come i fondi turchesi e rosei sulle porcellane tenere. Si cuocono in allora a temperature non molto diverse da quelle a cui si esporranno le vernici che loro succederanno; altre volte si cuocono a gradi assai più bassi di quelli occorrenti per la fusione della invetriatura, e per conseguenza sono incapaci di rammollirla. Ciò particolarmente si fa dai Cinesi per la decorazione della porcellana dipinta e indorata.

Colori. — Differiscono dagli smalti per ciò, che risultano da una mescolanza di flusso vitreo e di principio colorante; il flusso ha per oggetto di rendere aderente la materia colorante alla superficie del lavoro dipinto, e di adempiere durante la cottura quell'ufficio medesimo che hanno le vernici nella pittura ad olio, cioè di avvivare le tinte. Viene da ciò che, allorquando si debba ottenere colore slucido si scarseggia nella misura del flusso, dacchè non deve prestare altro servigio che di procurare l'aderenza della materia colorante. Generalmente se ne fa l'applicazione sulle ceramiche composte; quando è per le semplici, non si ha intenzione che di riuscire a tinte slucide. Secondo la natura della terra fittile, debbono cuocersi a temperature ora più alte, ora meno; e per conseguenza, tenendo conto di un tale particolare, se ne modifica la composizione.

Metalli. — L'oro, l'argento ed il platino, applicati in istrati o fogli sottilissimi alla superficie delle ceramiche, ne accrescono la ricca apparenza, danno inalterabilità, ed usati da soli, o alternati, od allegati insieme producono effetti svariati e bellissimi. Non è necessario che piglino l'aspetto vitreo; bensì torna indispensabile che siano splendidi e non soggiacenti agli influssi delle emanazioni contenute dall'aria. Alle volte si adoperano slucidi, cioè con quell'ombra d'opacatura con cui sogliono uscire dai bagni galvanici; altre volte si applicano brillanti, nel quale secondo stato si ottengono confricandoli con un corpo duro, l'agata o la sanguina, maneggiati come fossero brunitoi. Nel quale caso si sogliono apporre in istrati di una data grossezza in forma di polvere o di precipitato insolubile, conseguito coi mezzi di riduzione che la chimica possiede.

Per la decorazione metallica fatta con economia, e per riuscire ad effetti d'iridescenza o di dicroismo non si danno i metalli che in velamenti molto esigui, più facilmente con taluno che non con tal

altro; e si raggiunge lo scopo con liquidi oleosi nei quali la polvere metallica è stemperata con grande finezza.

Lustri. — Si hanno dai metalli, applicati in istato attenuato abbastanza perchè il fuoco basti a trasfondere la splendidezza senza uopo di brunitoio; non sono trasparenti sempre; i lustri col platino non lo sono mai.

Annotazioni particolareggiate sulle materie coloranti.

Dopo di avere toccato delle materie principali che si adoperano per la decorazione ceramica, dicendo di che natura siano, ed a quali effetti siano applicate, passeremo a trattarne specificatamente, sì in relazione al loro complesso, che alle qualità dei singoli gruppi, ed ai loro difetti.

Usi, natura, qualità ed applicazioni degli ossidi metallici. — Spetta loro per ufficio di colorare le paste, e di formare sotto la invetriatura disegni di una o più tinte, tanto che, dopo avere cotta la vernice vitrea, i pezzi appaiano come dipinti da colori artificiati, con inalterabilità perfetta ed un brillante uniforme.

Gli ossidi e taluno dei loro sali o sono commisti coll'intera pasta per averla di una data tinta, ovvero vi sono sovrapposti alla superficie sotto l'invetriatura. Nel primo caso si preferiranno quelli di prezzo basso, dacchè, occorrendone delle quantità notevoli, se fossero costosi molto, renderebbero eziandio troppo costose le stoviglie.

Se la terra fittile è incolora per se medesima, e vuolsi colorata, si prepara in precedenza l'ossido colorante, si mescola colla pasta e si passa alla cottura, compiute le manipolazioni precedenti. Tra gli ossidi, parte sono inchinevoli a soffrire una sottrazione di ossigeno durante la cottura, ossia si riducono ad un grado minore di ossidazione; passano perciò da un colore ad altro, o sfumano tra due colori, allorquando rimane un misto di ossido non ridotto e di ossido ridotto. Si può adunque valere di un solo ossido per ottenere diversa colorazione, secondo che si procede nel cuocere: per esempio, la porcellana cui si unisce un cinquemillesimo di ossido di cromo piglia un verde giallo quando cotta in corrente continua di aria atmosferica, ovvero acquista un verde azzurro quando si cuoca entro atmosfera fumosa. Nel primo caso l'ossido di cromo rimane non disossidato, non ridotto nè integralmente nè parzialmente; nel secondo caso si riduce in proporzione considerevole, convertendosi in protossido, che ingenera l'azzurro, la cui cadenza nel verde gli deriva dalla porzione dell'ossido primitivo non soggiaciuto ad alterazione. Il simile fa l'ossido di cromo, il quale, in tenue dose, rende gialla la pasta ceramica quando è cotto in atmosfera ossidante; la imbruna e le infonde anche del rossigno se in atmosfera riduttrice.

Gli ossidi che furono usati fino ad ora pel colorimento delle paste sono:

1° Quelli di ferro, che tingono di giallo, di rosso o di bruno, conforme il grado della temperatura e le influenze riduttrici;

2° Quelli del manganese, che producono il viola od il bruno;

3° Quelli di cromo, da cui si hanno il verde giallo od il verde azzurro;

4° Quelli di cobalto, d'onde si ottengono azzurri schietti;

5° Quelli di urano, che forniscono tinte o gialle o brune;

6° Quelli d'oro, che ingenerano il roseo od il grigio violaceo;

7° Quelli di platino, da' quali il grigio;

8° Quelli d'iridio, produttori del grigio o del nero.

Gli ossidi di ferro che si riscontrano di frequente e naturalmente nelle argille fittili danno il colore alla più parte delle paste di stoviglie ordinarie di terra o di arenaria, d'onde poi la necessità di coprire le maioliche comuni con invetriature opache. Nelle maioliche fine, parte dell'ossido di ferro superficiale svanisce, perchè si scioglie nella vernice di borace che partecipa alla invetriatura.

Gli ossidi di manganese sono per tenui quantità nelle paste, ed è per caso accidentale che si trovano cogli ossidi di ferro naturali delle argille. Da essi deriva il bruno più carico che assumono le paste, già colorite dall'ossido di ferro. Forse si potrebbe cavare utile partito del viola che trasfondono nelle fritte alcaline, per tingere di rosa le paste delle porcellane tenere.

Gli ossidi di cromo si adoperano nelle paste delle porcellane tenere, delle dure, delle arenarie fine pel coloramento in verde più o meno intenso (conforme alla loro proporzione) delle stoviglie incotte. Essendo insolubili nei silicati alluminosi, vi rimangono suddivisi come un finissimo precipitato, e perciò tolgono loro parte della trasparenza, onde non è da maravigliare se, aggiunti alle porcellane, loro tolgono quella pellucidezza che è loro caratteristica, e le rendono somiglianti alle arenarie ceramiche.

Gli ossidi di cobalto fanno brune le paste naturalmente ferruginose, alle quali l'ossido di cromo apporta un bruno rossiccio pel cromito di ferro che vi s'ingenera nel tempo della cottura. Se la pasta è incolora, l'ossido di cobalto le trasfonde un bell'azzurro, più o meno intenso in proporzione della quantità adoperata. I grè di Wedgwood il vecchio, tinti di azzurro e guerniti di graziose composizioni di paste bianche, si fanno appunto coll'ossido di cobalto.

In Inghilterra si fabbricano eziandio ceramiche di natura somigliante alle porcellane tenere, colo-

Digitized by

randole coll'ossido di cobalto, alle quali si dà l'azzurro d'oltremare, correggendo la cadenza violacea del silicato di cobalto mediante l'aggiunta di un poco di ossido di zinco. In tal caso occorre che si faccia fritta in precedenza del miscuglio di feldispato, ossido di cobalto ed ossido di zinco per riuscire alla tinta desiderata. Si avverta che per la buona riuscita devesi cuocere in atmosfera ossidante, poichè fa d'uopo che s'impedisca la dispersione dello zinco, conservandolo in istato di ossido (qualora soggiacesse a riduzione si volatilizzerebbe), e che ugualmente si mantenga ossidato il cobalto, il quale se fosse spogliato dell'ossigeno darebbe o grigio o nero.

Il costo elevato dell'ossido di cromo è di ostacolo a che si usi per le ceramiche non sopraffine; perciò si serba per le porcellane ed i grè ed arenarie di qualità superiore, essendo per se medesimo di un prezzo cospicuo. Allorquando se ne mesce il 2 per 100 alla pasta di porcellana, se ne ritrae, cuocendo in atmosfera ossidante, cioè di aria non alterata, una pasta di un colore giallo piacevole; per lo contrario, si avrebbe una tinta bruna cuocendo in atmosfera fumosa, come nelle fornaci alimentate dal litantrace. E questo bruno può aversi, qualora si desideri, dall'ossido di urano, anche in atmosfera ossidante, purchè se ne accresca la dose, non avendosi tra gl'ingredienti della porcellana tanto di alcali che basti a mantenere l'ossido di urano in condizione di ossido uranico. Le paste brune passano poi al rossigno qualora l'ossido sia in copia notevole o che si cuoca col carbone. Crescendo la proporzione dell'ossido si va fino ad una pasta nera. Si può colorire poi economicamente coll'urano, se facciasi uso di pechlenda scelta in cambio dell'ossido preparato coi mezzi chimici.

Un grave inconveniente dell'ossido di urano ottenuto per via di precipitazione consiste nella tendenza che ha di sciogliersi nell'acqua; con ciò la colorazione varia in ogni momento, e torna difficile impedirne la diffusione, per via di capillarità, per tutta la massa. Non si può adunque, allorchè si tiene umido, usarlo come coperta opaca, poichè tinge le parti bianche che gli sono contigue.

Salvetat fece qualche sperimento coll'oro per colorire di nero le paste delle porcellane dure e tenere, ed ebbe tinte svariate valendosi del cloruro d'oro. Anche colla porpora di Cassio riuscì a qualche risultato di applicazione pratica; ma è necessario seccarla in precedenza, e levarle quella consistenza gelatinosa per cui modifica la plasticità della pasta cui sia mescolata, e le dà una certa propensione a fendere mentre si secca.

Con cinque millesimi ad un centesimo di oro in istato di porpora di Cassio si colorano di un bel rosa le paste bianche; con meno di metallo si riesce allo stesso intento per le paste tenere, perchè si espongono a temperature meno elevate. La cottura deve essere fatta in atmosfera ossidante, ad evitare un violaceo sporco che s'ingenera dall'ossido di stagno ridotto; effetto il quale succede quando agiscano corpi riduttori.

Il platino pure fornirebbe de' grigi fini e di bella apparenza nelle paste di porcellane dure e tenere, qualora il suo prezzo e il suo soverchio peso specifico non vi si opponessero. Tuttavolta per le ceramiche più apprezzate si può adoperarlo, e non si ha che da imbevere con una soluzione di cloruro del metallo la sabbia che si mesce alla pasta, da sottoporla a fritta, e da rimacinare nuovamente. Si evita con questa semplice maniera la separazione della polvere del platino dal mezzo del liquido d'onde è mantenuto in polvere pultacea scorrevole; in ispecie allorquando se ne fabbricano i lavori versandola negli stampi.

L'ugual cosa si deve ripetere per gli ossidi dell'iridio e per qualsivoglia altra materia minerale grezza, quali il volframio, la pechlenda, il rutilo, ecc. che sono di considerevole densità.

Fu detto che gli ossidi metallici si usano nelle paste in istato di mescolanza, ma è quando sono di costo mediocre o piccolo; se di elevato, si depongono sulla pasta già foggiata, o cruda che sia o cotta. Si preferiscono i puri, quando specialmente si possono fissare sulla pasta in quel punto di cottura speciale che prende il fuoco per la vernice; si danno eziandio commisti con tenue quantità di flusso vetroso per agglutinare il colore e renderli aderenti alla superficie su cui sono apposti, e l'immersione nell'acqua in cui sono stemperati gl'ingredienti della invetriatura non li fa scorrere altrove. Secondo i modi di applicazione, si procede con metodi differenti.

Allorchè sono mescolati naturalmente colla materia della pasta, come gli ossidi di ferro e di manganese, ecc., si procede alla macinazione e stemperazione e ad una mescolanza conveniente negli apparecchi appropriati per la preparazione della pasta; e l'operazione si eseguisce con più o meno cura, conforme alla natura e qualità della pasta ed alla finezza del lavoro che sta per risultarne.

Quando poi non devono essere mescolati colla pasta ma applicativi sopra, si preparano a parte; si riducono col mezzo di una macinazione accuratissima (o siano puri, o siano frittati e fusi con uno degli elementi antiplastici) in istato di polvere impalpabile, che si aggiunge agli altri elementi nei recipienti giranti o tinozze di costruzione adatta.

Nelle fabbriche in cui si fanno colorazioni svariatissime è opportuno, come si pratica in Inghilterra nelle fabbriche dei grè fini, di possedere un numero sufficiente di molini, destinando sempre quello medesimo alla macinazione di un dato colore. Si aggiunge nel molino la pasta incolora a porzioni

successive, macinando di continuo affine di riuscire ad una mescolanza intima, fino a che la pasta sia composta. Si eviteranno per questa materia le macchie derivanti da una macinazione imperfetta; ed a riuscire più sicuramente alla omogeneità totale, sarà opportuno di decantare la materia avanti d'introdurla ne' recipienti giranti. Le paste, cui si unirono le sostanze coloranti, assodate, malassate e battute, si ridurranno poi alla foggia voluta seguendo le norme che si usano per le paste bianche o per quelle più comuni che sono colorate naturalmente.

Questo modo di colorazione si pratica particolarmente dagl'Inglesi per i grè fini colorati di Wedgwood, ed a Sèvres per certe paste colorate, in ispecie pei celadoni ad imitazione dei cinesi; come pure si fecero assaggi per le paste tenere, tingendole colla fritta ramifera, o con oro o con ossido di cromo. È manifesto che non potrebbe servire per le colorazioni o figurate o lineate che si applicano sulle paste, ed in generale per qualsivoglia ornamento il quale non dipenda dal coloramento della pasta.

Salvetat per la colorazione uniforme delle paste fece prova se vi si riuscisse operando come si fa a un di presso nella tintura, cioè tuffando i lavori già foggiati in liquidi contenenti gli ossidi metallici sciolti col mezzo di un acido volatile, estraendoli, lasciandoli seccare, indi scaldando di nuovo: l'acido volatile si dissipa e l'ossido rimane diffuso nella pasta. Nella descritta operazione non si ha da temere che un solo inconveniente, cioè la disforme distribuzione del sale nella pasta, e il suo accumularsi nei punti in cui la evaporazione succede. Si può anche procedere colla pasta molle peranco e plastica, purchè l'ossido metallico sia disciolto nell'acido acetico; l'effetto riesce come colla pasta cotta.

Il sale si scompone spontaneamente; per affrettare e rendere più compiuta la scomposizione giovano le soluzioni dei carbonati alcalini o l'ammoniaca, sempre che l'ossido metallico non vi sia solubile, come può accadere per l'ammoniaca. Qualora piacesse, si può operare eziandio per doppia decomposizione con soluzioni saline capaci di fornire l'ossido precipitato o trasformato in un composto con un acido volatile, ciò facendo sulle stoviglie riscaldate.

Allorchè si appongono i colori sulle stoviglie facendo poi succedere la vernice invetriante, gli ossidi od altra materia colorante si danno o sui lavori cotti o sui crudi, indi, valendosi di un fuoco sufficiente per ottenere l'aderenza, ed aggiuntovi un fondente e gl'ingredienti della invetriatura, essi si sviluppano lucidi e vivaci. I disegni si possono fare sui pezzi crudi, e prima di qualsivoglia azione del fuoco, perfino di quella onde si vuole ottenere la solidità sufficiente per agevolare l'applicazione della composizione invetriante; a questo effetto si stempera il colore con acqua, e siccome con tale processo si decorano i lavori solo con disegni grossolani, perciò non si cura troppo se il tono del colorito soggiacerà a qualche modificazione nella cottura. La materia colorante e la pasta si cuocono ad un solo fuoco, e vi si fissano con aderenza bastevole, purchè non si esigano cautele speciali nel dare la invetriatura.

I disegni si fanno tanto applicando gli ossidi sulle stoviglie cotte, o sulle riscaldate, o sulle incotte, qualora debbano ricevere una vernice che si vetrifica ad un fuoco diverso da quello a cui si espone e cuoce il corpo della pasta. Allorquando, pel grado di calore sofferto, la materia è molto porosa ed assorbente, abbisognano certe cautele, di cui si tratterà altrove, parlando delle pitture sotto vernice delle porcellane di Sèvres. Se poi la pasta perdette la porosità per essere stata cotta perfettamente, l'applicazione dei colori o come fondo o come disegno lineato torna di maggiore agevolezza: si macina l'ossido con essenza di trementina, e si appone o stendendolo largamente, o delineando, o rigando, secondo che si desidera; Salvetat preferisce che la stemperazione si eseguisca coll'acqua piuttosto che coll'essenza. Si noti a questo punto che l'ossido deve essere in mescolanza con una data quantità di flosso vetroso, affine di rendere adeso il colore alla pasta, dacchè senza tale aiuto vi rimarrebbe in istato polveroso dopo l'abbruciamento dell'essenza e si distemprerebbe quando vi si sovrapponesse la vernice o per immersione ovvero per insaffiamento.

La preparazione degli ossidi e la loro scelta sono in istretta relazione colla temperatura a cui si hanno da cuocere le stoviglie e la invetriatura. Per es., si devono lasciare a parte quegli ossidi i quali incorporandosi cogl'ingredienti invetrianti si stingono, e gli altri che reagiscono sui componenti medesimi della pasta, e soggiacciono perciò a mutazioni svantaggiose. L'antimoniato di piombo, per ricordarne un esempio, svanirebbe pel colore sulle porcellane cotte a calore elevatissimo, mentre l'ossido di cobalto può essere usato per qualsivoglia genere di stoviglieria, perchè resiste a qualsivoglia natura di materie vetrificanti, perfino a quelle più gagliarde temperature che si conseguono nelle fornaci da porcellana. Tuttavolta anche rispetto ad esso è da ricordare, che il disegno riuscirà più preciso e definito quanto meno il fuoco di cottura sarà stato violento.

L'apponimento dei colori sulle paste assodate pel calore o su quelle in istato d'incotte, cioè che ricevettero la cottura conveniente per indi applicarvi la vernice vitrea, si compie di consueto a mano; ma si può eseguire eziandio col mezzo rapido dell'impressione. È un processo che fino dal 1751 fornì dei risultati sufficienti nelle officine di Worcester, e che poscia fu perfezionato grandissimamente nelle fabbriche francesi dal 1806 in poi.

Gl'Inglesi se ne giovano esclusivamente per la decorazione sotto vernice delle maioliche fine, ed in Francia si adopera per le stoviglie somiglianti a Creil, Sarreguemines, Bordeaux e Montereau. Si prende a tal uopo una lastra di rame, di acciaio o di ottone, e vi s'incide il disegno o col bulino o coll'acqua forte, indi si trasporta su carta col colore ad eccipiente idrofugo, o grasso, come si dice. L'impressione ottenuta sulla carta si rovescia sul pezzo che deve ricevere il disegno per tale intermedio; si bagna la carta, e si comprime con rullo. L'avversione tra l'eccipiente del colore e l'acqua fa sì che questo se ne stacchi e rimanga aderente alla superficie ceramica; si porta il pezzo in muffola per consumare l'essenza e poscia si dà l'invetriatura. La muffola è composta di una specie di astuccio di terra, e talvolta di ghisa, ed è collocata al di sopra del focolaio con sotto il cineratoio; la grata consta di sbarre più o meno distanti, a seconda dell'altezza della muffola. I prodotti della combustione delle essenze sfogano da un caminetto, la fiamma rimane suddivisa, il tirante dell'aria regolato da una vôlta pertugiata di fori. La muffola è portata da tre anelli o quattro, e posa sopra una piastra adagiata piana, che ne difende il fondo dall'azione troppo diretta del fuoco. Si cuoce rapidamente, concedendo all'aria che penetri nella muffola da un foro tondo che è nella porta, e si mura, prima di cuocere, lo spazio per cui si ha libero l'accesso quando s'introduce la muffola. Seguendo il metodo descritto si applicano i disegni bruni, azzurri, neri e colore di rosa.

Non potendoci estendere sopra le diverse maniere di preparare gli ossidi pei colori diversi applicabili coll'impressione, ci restringeremo a riferire la maniera con che gl'Inglesi fanno il loro *pink-colour*, composizione mista, nella quale la tinta o rossa o rosea è a base di ossido di cromo, e che sotto l'invetriatura fornisce un rosa di piacevole apparenza, e quella onde a Sèvres si ottengono i disegni in azzurro.

Il *pink-colour* è insolubile ed infusibile; fu analizzato da Malaguti, il quale lo trovò composto come segue:

Acido stannico	78,31
Calce	14,91
Silice	3,96
Allumina	0,95
Acqua	0,61
Ossido di cromo	0,52
Cromato di potassa	0,26
Potassa e perdita	0,42
	99,94

Per imitarlo a perfezione si fanno fondere insieme:

Acido stannico	100
Creta calcare	34
Cromato di potassa	3-4
Silice	5
Allumina	1

Si fa degl'ingredienti una mescolanza intima; si calcina al rosso chiaro per qualche ora, e la materia risulta di un roseo sporco, ma piglia un bel rosso allorquando si porfirizza con acqua inacidita da un poco di acido cloridrico, indi si lava con acqua.

Parecchi lavori di porcellana che derivano dalla Cina hanno un aspetto curioso e loro proprio, per gli ornamenti di colore azzurro sotto lo smalto di cui sono fregiati. Recentemente se ne fece l'imitazione a Sèvres, e se n'ebbero degli effetti nuovi ed una grande armonia di tinte. I Cinesi danno quell'azzurro sotto vernice, applicando sulla pasta non cruda un ossido di manganese impuro e cobaltifero, come si potè conoscere dalle informazioni del P. Ly, dai campioni esaminati, dai saggi e dall'esame chimico del thsing-hon-liao, eseguiti da Ebelmen e da Salvetat. Lo appongono sulla pasta cruda, come si potè arguire da parecchi contrassegni; a Sèvres, per lo contrario, si sperimentò sulla porcellana di primo fuoco, cioè porosa ed assorbente, a cui si toglie la porosità (cioè nelle parti su cui deve apporsi il disegno) stendendovi in precedenza col pennello uno strato di vernice e facendo seccare. È necessario che tale strato sia molto sottile, affinchè nel distruggerlo col fuoco non rimanga qualche cosa d'intrapposto tra la superficie della porcellana e il colore, poichè in detto caso il fuoco stesso potrebbe fare che il colore si scrostasse o prima di avere data la composizione invetriante, o durante l'operazione dell'invetriatura. Sulla vernice si può dipingere agevolmente, come prima, anche con linee le più sottili e delicate, adoperandovi a materia colorante un miscoglio di parti uguali di ossido di cobalto inglese e di sabbia quarzosa, macinata a grande tenuità su pietra, come si costuma per gli altri colori minerali e dori. Compiuta la pittura, si mette a seccare, si pone in muffola per distruggere la vernice, che impedirebbe alla invetriatura di attaccarsi ugualmente sul pezzo, poi si cuoce questo nella fornace da porcellana, a fuoco gagliardo, chiuso nelle solite cassette da porcellana in cottura. Il colore, che nell'atto dell'applicazione appariva nero, dopo l'azione del calore si fece di un bell'azzurro, invetriato con uniformità.

Paragonato agli azzurri somiglianti che derivano dalla Cina, risulta più pallido, di limiti meno precisi, e più annebbiato; effetti che possono provenire o dalla temperatura troppo gagliarda, dacchè le porcellane cinesi si cuocono a grado minore di fuoco, od anche dalla natura del minerale cobaltifero.

Certe maioliche antiche, di origine araba o per-

Digitized by

siana, sono dipinte sotto l'invetriatura con metodi analoghi, i quali consistono nel deporre i colori prima di dare gl'ingredienti della vernice; colori che sono ossido di cobalto, di rame, di cromo, o ferro cromato, o giallo di antimonio, ecc. Quando la materia invetriante si fonde, si fondono eziandio gli ossidi, e ne viene una certa armonia gradevole, che si può imitare perfettamente. Basta a tal uopo che alle materie coloranti pure preparate coi mezzi chimici (ossidi o sali) si aggiunga un peso uguale al loro o la metà di un fondente composto con:

Borace	p. 50
Sabbia	» 100
Minio	» 200

Restano altri particolari sulla decorazione ceramica, ma di essi reputiamo più acconcio di trattare in PITTURA CERAMICA, affine di non avere a ripetere due volte le medesime cose.

DEIDRACETICO ACIDO, $C^8H^8O^4$ (*chim. gen.*). — Geuther diede questo nome ad un acido che s'ingenera per l'azione dell'acido cloridrico o dell'acido carbonico sull'etildiacetato di sodio (*vedi* ETILDIACETICO ACIDO).

Per ottenerlo si scalda l'etildiacetato di sodio in una corrente di gas acido carbonico, si ripiglia con acqua il residuo bruno, e si agita con etere la soluzione acquosa bruna per decolorarla. Se, ciò fatto, si aggiunge dell'acido acetico al liquido, si depongono de' cristalli. Si riversa nuovo etere, si agita ed i cristalli vi si disciolgono con un poco di materia resinosa; svaporasi e rimane una massa, la quale diventa cristallina nel raffreddare. Si purifica in allora, facendolo sciogliere nell'acqua e cristallizzare più volte, ovvero ridistillandolo replicatamente.

Piglia eziandio nascimento dalla rettificazione dell'acido metildiacetico, e dall'azione del gas acido carbonico, a 170°, sul metildiacetato di sodio.

L'acido deidracetico cristallizza o dalla soluzione acquosa bollente, o per sublimazione in aghi ed in tavole romboidali. Si fonde tra 108°,5 a 109° cominciando a sublimarsi; bolle a 269°,6 esalando vapori irritanti. Si scioglie a 6° c. per una parte in 100 p. di acqua all'incirca; ma è più solubile nell'acqua bollente. L'etere e l'alcole, particolarmente a caldo e bollenti, lo sciolgono agevolmente.

Deidracetati. — Quando si satura esattamente colla barita una soluzione acquosa di acido deidracetico, si depongono tavole romboidali di *deidracetato di bario* $(C^8H^7O^4)^2\overset{\prime\prime}{Ba}+2H^2O$; questo sciolto in acqua e facendo bollire si decompone, imbrunisce e ingenera del carbonato di barita.

Il *deidracetato di sodio* $C^8H^7NaO^4,2H^2O$ è in lunghi aghi solubilissimi. Si forma direttamente coll'acido e la soda.

Il *deidracetato di calcio*, $(C^8H^7O^4)^2\overset{\prime\prime}{Ca}$, è in prismi romboidali.

Il deidracetato di barita dà nascimento coll'acetato di *zinco* ad un precipitato cristallino bianco, poco solubile nell'acqua bollente, e formato di prismi romboidali microscopici; coll'acetato di *rame* ad un precipitato verde, che per ebollizione si trasforma in aghetti uniti a fasci, di un viola pallido; col nitrato d'*argento* ad un precipitato bianco, piumoso, che non si mostra che scorso un certo tempo.

Non precipita coll'acetato di piombo e col percloruro di ferro.

DELESSITE (sin. *Clorite ferrifera*) (*chim. min.*). — Varietà amorfa di clorite, di colore verde oliva, che occupa le cavità di alcune roccie amigdaloidi dell'Oberstein, di Zwichau e di altre località.

Analisi di Delesse.

Silice	29,08
Sesquiossido di ferro e alluminio	42,00
Magnesia	12,23
Calce	3,70
Acqua	12,99

Al cannello fonde molto difficilmente; si scioglie con facilità negli acidi, lasciando depositarsi della silice.

DELFINO (GRASSO DI) (*chim. tecn.*). — La carne del delfino si usa raramente come commestibile; ma si trae profitto dal grasso liquido od olio, il quale non appena estratto è di sapore dolce, non rancido, non acido al tornasole. Ha il peso specifico di 0,965, e possiede un odore speciale che si rende più intenso colla cottura, derivante, come si afferma, da un acido grasso volatile. In contatto dell'aria inacidisce in breve, e si trova che dalla reazione neutra passò all'acida.

In Oriente si adopera per farne unguenti, ungere le pelli, e simili usi; dal volgo contro i tumori scrofolosi. Landerer non vi scoprì nè fosforo, nè iodio.

DEMIDOFFITE (*chim. min.*). — Varietà di crisocolla, che accompagna la malachite, sotto forma di piccole incrostazioni mammellonari, nelle miniere di Tagilsk (Urali). Il colore ne è verde azzurrognolo. Fu analizzata da Nordenskiöld.

Silice	31,55
Allumina	0,53
Ossido di rame	33,14
Magnesia	3,15
Acqua	23,03
Acido fosforico	10,22

DENSITÀ (*chim. e fis.*). — Come è noto, si chiama *massa* di un corpo il rapporto fra le forze che agiscono su di esso all'accelerazione che gli comunicano, ed è evidente che la massa di un corpo

gitized by Google

varia col suo volume in modo che, rappresentando la prima con m, il secondo con V, possiamo scrivere:

$$m = Vd,$$

da cui si ricava

$$d = \frac{m}{V}.$$

Ora d (cioè il rapporto fra la massa al volume, ossia facendo $V = 1$, la massa dell'unità di volume) è ciò che dicesi *densità* del corpo. Se poi compariamo le masse dei diversi corpi a quella dell'acqua ad egual volume, chiamando con m', V, d' i dati relativi ad essa, avremo:

$$m = Vd, \qquad m' = Vd',$$

e perciò

$$\frac{m}{m'} = \frac{d}{d'} = \delta;$$

dove δ, cioè il rapporto delle masse a volume eguale, è ciò che chiamasi *densità relativa*, prendendo per unità quella dell'acqua.

Chiamasi, al contrario, *peso specifico* di un corpo il rapporto fra il peso ed il volume, ossia il peso di un volume eguale all'unità; e dicesi poi *peso specifico relativo* il rapporto dei pesi a volume eguale, relativamente a quello dell'acqua preso per unità.

Come risulta da queste definizioni, densità e peso specifico non sono la stessa cosa, e le unità a cui si comparano sono differenti; i pesi specifici relativi si comparano al *peso* dell'unità di volume d'acqua, le densità relative sono riferite alla *massa* dell'unità di volume d'acqua, ed è noto che il peso di un corpo varia coll'intensità della gravità, mentre la massa non varia punto. Però peso specifico e densità si esprimono collo stesso numero.

I pesi specifici dei corpi solidi e liquidi sogliono riferirsi all'acqua presa come unità, mentre per i gas e i vapori si riferiscono all'aria o all'idrogeno. E siccome il volume di un corpo, e perciò il peso di un dato volume, varia colla temperatura e pressione, è necessario di prendere come unità del peso specifico quello della sostanza tipica in condizioni determinate di temperatura e pressione; per i corpi solidi e liquidi si prende l'acqua a $+4°$, per i gas l'aria o l'idrogeno a 0° e a 760 mm. di mercurio.

Metodi per la determinazione dei pesi specifici dei corpi.

Sappiamo che tutti i corpi perdono di peso nell'aria come in qualunque altro fluido, e perciò il peso di un corpo nel vuoto è differente dal suo peso nell'aria; il primo è ciò che dicesi *peso vero*, il secondo, *peso apparente*. Il peso vero di un corpo è un carattere costante, mentre il peso apparente varia principalmente perchè col variare della temperatura variando il volume del corpo, varierà pure quello dell'aria spostata, e perchè la pressione, la temperatura e lo stato igrometrico dell'aria mutano da un istante all'altro. Inoltre, quando si pesa un corpo, questa perdita di peso, dovuta all'aria spostata, ha un'influenza diversa sulla sostanza che si pesa e sui *pesi* appartenenti alla bilancia. Quindi la bilancia non fa altro che indicare l'eguaglianza dei pesi apparenti dei due corpi, i quali essendo inegualmente variabili, ne segue che il risultato della pesata sarà diverso secondo le differenti circostanze dell'atmosfera. Da ciò nasce la necessità di correggere le pesate riferendole al vuoto, quando si fanno esperienze esatte. Ecco come si fanno queste correzioni.

Chiamiamo (P) il valore fisso del peso nel vuoto; nell'aria questo peso sia P, e sia $v(1+kt)$ il suo volume al momento della pesata ed a il peso di un cent. cubo d'aria atmosferica allo stesso istante, allora avremo:

$$P = (P) - v(1+kt)a,$$

e chiamando d la densità a 0° della materia di cui il peso è formato, si avrà:

$$P = (P)\left[1 - \frac{a}{d}(1+kt)\right].$$

Ora, come vedremo in seguito, il peso di un centimetro cubo d'aria a 0° e a 760 mm. è uguale a gr. 0,001293187, e perciò a t ed alla pressione H il suo peso sarà:

$$a = \frac{0{,}001293187}{1+\alpha t} \cdot \frac{H}{760}.$$

E se teniamo conto che l'aria non è mai secca e che quindi la sua pressione H deve attribuirsi per una frazione f al vapor d'acqua e pel rimanente $H-f$ all'aria secca; e sapendo che il vapor d'acqua pesa $\frac{5}{8}$ dello stesso volume d'aria alla pressione f ed alla temperatura t, potremo scrivere:

$$a = \frac{0{,}001293187}{1+\alpha t}\,\frac{H-f}{760} + \frac{5}{8}\,\frac{0{,}001293187}{(1+\alpha t)} \cdot \frac{f}{760}$$

ossia $$a = \frac{0{,}001293187}{1+\alpha t}\,\frac{H - \frac{5}{8}f}{760},$$

il quale valore di a sostituito nella equazione precedentemente ottenuta ci dà infine:

$$P = (P) - \left(1 - \frac{0{,}12931\,87}{d} \cdot \frac{1+kt}{1+\alpha t}\,\frac{H - \frac{5}{8}f}{760}\right).$$

Formola per mezzo della quale conoscendo d, k, H, f e t, si può calcolare ad un momento dato il peso apparente nell'aria di un peso (P): ma se os-

Digitized by Google

serviamo che il valore d della densità della materia del peso è molto grande, si vede che la correzione relativa ai mutamenti dell'aria sarà sempre una frazione trascurabile di $\frac{0,001293187}{d}$, e perciò, trascurando gli altri termini, possiamo scrivere:

$$P = (P)\left(1 - \frac{0,001293187}{d}\right)$$

che è la formola colla quale ordinariamente debbono farsi queste correzioni, le quali in vero per i pesi di platino sono quasi insensibili ed acquistano solo un valore da essere preso in considerazione per i pesi fatti di sostanze molto leggiere, come l'alluminio. Ecco infatti il valore di $\frac{0,001293187}{d}$ per i diversi metalli:

Platino	0,000060
Mercurio	0,000083
Piombo	0,000114
Argento	0,000123
Ottone	0,000154
Alluminio	0,000504

Veniamo ora alla correzione delle pesate. Rappresentiamo con (X) il peso vero del corpo e con X il suo peso apparente; ne sia d' la densità e k' il coefficiente di dilatazione, avremo allora come precedentemente:

$$X = (X')\left[1 - \frac{a}{d'}(1 + k't)\right].$$

Ciò posto, se operiamo col mezzo delle pesate semplici, equilibrando il corpo col peso segnato (P), il cui peso apparente è

$$P = (P)\left[1 + \frac{a}{d}(1 + kt)\right],$$

e ponendo che i pesi apparenti, applicati ai due bracci del gioco l ed l', abbiano momenti eguali, si ha:

$$(X) = (P)\frac{l}{l'}\,\frac{1 - \frac{a}{d}(1 + kt)}{1 - \frac{a}{d'}(1 + k't)}.$$

Se, al contrario, la pesata si fa col mezzo delle doppie pesate, allora, poichè si equilibra il corpo con una tara la cui densità è δ, il coefficiente di dilatazione μ e il peso reale (π), si ha:

$$(X)l'\left[1 - \frac{a}{d'}(1 + k't)\right] = (\pi)l\left[1 - \frac{a}{\delta}(1 + \mu t)\right],$$

e quando si sostituisce il corpo col peso segnato (P), avendo allora una temperatura t' diversa da t ed un valore a' diverso da a, si ha pure:

$$(P)l'\left[1 - \frac{a'}{d}(1 + kt')\right] = (\pi)l\left[1 - \frac{a'}{\delta}(1 + \mu t')\right];$$

e dividendo l'una per l'altra si ha finalmente:

$$(X) = (P)\,\frac{1 - \frac{a'}{d}(1 + kt')}{1 - \frac{a}{d'}(1 + k't)}\;\frac{1 - \frac{a}{\delta}(1 + \mu t)}{1 - \frac{a'}{\delta}(1 + \mu t)}.$$

La quale equazione può semplificarsi quando rimangano costanti le condizioni atmosferiche nell'intervallo delle due pesate, cioè $t = t'$ e $a = a'$, e quando la densità della tara è considerevole in modo da rendere insensibile il valore della correzione ad essa relativo; la formola così semplificata diviene:

$$(X) = (P)\,\frac{1 - \frac{a'}{d}(1 + kt')}{1 - \frac{a}{d'}(1 + k't)}.$$

Infine, quando si opera con pesi di platino, come si fa generalmente, si può anche trascurare la perdita da essi provata, ed allora il peso vero del corpo potrà rappresentarsi con una approssimazione sufficientissima, applicando la formola:

$$(X) = (P)\,\frac{1 - \sigma}{1 - \frac{a}{d'}(1 + k't)}$$

nella quale σ rappresenta il rapporto $\frac{0,001293187}{d}$.

Ecco ora quali sono i metodi più comunemente usati nella determinazione dei pesi specifici.

Pesi specifici dei solidi. — Il problema della determinazione dei pesi specifici dei solidi si riduce a determinare il peso di un dato volume del corpo, ed il peso del volume di acqua spostata da quel dato peso del corpo; il rapporto di questi due pesi, fatte le debite correzioni, ci esprimerà la densità cercata del corpo. I metodi più comunemente adoperati sono quello della boccetta, quello della bilancia idraulica e quello dell'areometro di Nicholson.

1° *Metodo della boccetta.* — Si prende una boccetta di vetro a largo collo, chiusa da un turacciolo di vetro bene smerigliato, e che termina in un tubo capillare; si riempie di acqua distillata sino ad un dato segno e si equilibra sullo stesso piattello della bilancia insieme al corpo di cui si cerca la densità. L'acqua che si adopera a riempire la boccetta deve essere bollita di recente; e per eliminare ogni traccia di aria che può restare aderente alle pareti, bisogna prima di pesare collocare la boccetta sotto la campana della macchina pneumatica e fare il vuoto. Dopo ciò s'introduce il corpo del quale si era determinato precedentemente il peso dentro la boccetta,

Digitized by Google

il che determinerà l'uscita di una certa quantità di acqua; si riduce il livello dell'acqua allo stesso punto della prima pesata, e si ripesa dopo avere per mezzo del vuoto espulsa nuovamente tutta l'aria che resta aderente al corpo: si avrà una perdita di peso che rappresenta il peso di un volume di acqua eguale al volume del corpo, e conoscendo il peso di questo, sarà perciò trovata la sua densità.

2° *Metodo della bilancia idrostatica.* — Anche questo metodo è semplicissimo; esso consiste nello equilibrare il corpo di cui vuole determinarsi la densità, sospeso, per mezzo di un filo di peso trascurabile, al di sotto di un piattello di una bilancia idrostatica, e poi immergendolo in un vaso di acqua pura; determinare la perdita di peso ch'esso subisce, la quale non rappresenta altro che il peso di un volume di acqua eguale al volume del corpo, e quindi, se si era determinato avanti il peso del corpo nell'aria, se ne calcola la densità dividendo questo peso per la perdita che ha provato il corpo nell'acqua.

3° *Metodo dell'areometro di Nicholson.* — Di questo metodo non diciamo nulla, perchè si trova descritto con sufficiente estensione all'art. AREOMETRI.

I risultati ottenuti con i metodi precedenti hanno bisogno però di subire qualche correzione, oltre a quelle relative alle pesate e che abbiamo già detto come debbono eseguirsi: fra tali correzioni la più importante è quella relativa alla temperatura, poichè le densità debbono sempre calcolarsi riferendosi all'acqua a 4°. Quindi bisogna conoscere il peso del volume dell'acqua spostata dal corpo; però supponendo a 4° questo volume, quando l'esperienza ce lo ha dato ad una temperatura t. Per fare questa correzione si può far uso della seguente tabella, calcolata da Rossetti (*Atti dell'Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti*, vol. XIII, serie terza):

Tabella contenente i valori delle densità e del volume dell'acqua distillata da —10° a +100° c. *

d_t = densità a t gradi posto $d_0 = 1$
v_t = volume a t » » $v_0 = 1$
D_t = densità a t » » $D_4^0 = 1$
V_t = volume a t » » $V_4^0 = 1$

t	d_t	v_t	D_t	V_t
—10	0,998276	1,001729	0,998145	1,001858
— 9	556	449	427	575
— 8	814	191	685	317
— 7	9040	0963	911	089
— 6	247	756	9118	0883
— 5	428	573	298	702
— 4	584	416	455	545
— 3	719	281	590	410
— 2	832	168	703	297
— 1	926	74	797	203
0	1,000000	1,000000	871	129
+ 1	57	0,999943	928	72
2	98	902	969	31
3	120	880	991	9
4	129	871	1,000000	1,000000
5	119	881	0,999990	10
6	0,99	901	970	30
7	0,62	938	933	67
8	0,15	985	886	114
9	0,999953	1,000047	0,999824	1,000176
10	876	124	747	253
11	784	216	655	345
12	678	322	549	451
13	559	441	430	570
14	429	572	299	701
15	289	712	160	841
16	131	870	002	999
17	8970	1031	8841	1160
18	782	219	654	348
19	588	413	460	542
20	388	615	259	744
21	176	828	047	957
22	7953	2049	2826	2177
23	130	276	601	405
24	495	511	567	641
25	249	759	120	888
26	6994	3014	6866	3144
27	732	278	603	408
28	460	553	331	682
29	179	853	051	965
30	5894	4123	5765	4253
31**	0,99560	1,00442	0,99547	1,00455
32	30	73	17	86
33	498	505	485	518
34	65	38	52	51
35	31	72	18	86
36	396	608	383	621
37	0,99360	1,00645	0,99347	1,00657
38	23	82	10	94
39	286	719	273	732
40	48	57	35	70
41	10	96	197	809
42	171	836	58	49
43	31	76	18	89
44	91	917	78	929
45	50	58	37	71
46	09	1001	8996	1014
47	8967	44	954	57
48	23	88	10	101
49	878	134	865	48

* Questa tabella è stata costruita prendendo la media dei valori ottenuti da Kopp, Despretz, Pierre, Hagen, Matthiessen e Rossetti. (Paternò).

** A cominciare da questa temperatura i valori sono espressi con cinque decimali solamente.

Digitized by Google

t	d_t	v_t	D_t	V_t
50	31	81	20	95
51	787	229	773	243
52	41	78	25	292
53	694	327	77	341
54	46	76	29	390
55	598	425	582	439
56	50	74	35	88
57	01	524	487	537
58	450	574	438	587
59	01	625	388	638
60	351	77	38	91
61	299	731	286	744
62	47	85	34	98
63	194	839	182	852
64	40	95	28	908
65	086	951	074	64
66	31	2008	19	2021
67	7977	65	7964	78
68	0,97421	1,02124	0,97908	1,02137
69	864	83	851	96
70	07	243	794	256
71	749	303	36	316
72	690	65	677	78
73	31	427	18	440
74	571	90	558	503
75	11	533	498	66
76	450	617	38	630
77	389	81	377	94
78	28	745	16	758
79	267	809	255	822
80	06	74	194	87
81	145	939	32	952
82	083	3005	070	3018
83	20	72	07	85
84	6954	139	6943	153
85	892	207	879	221
86	78	76	15	80
87	764	345	351	358
88	699	414	687	627
89	34	84	22	97
90	568	554	556	567
91	02	625	490	638
92	435	697	423	710
93	368	770	356	82
94	300	844	288	856
95	231	918	19	931
96	161	93	149	4006
97	091	4069	79	82
98	020	145	08	158
99	5949	222	5937	235
100	878	300	865	312

Per nulla trascurare, vogliamo trascrivere anche qui la tavola coi valori dei pesi specifici dell'acqua alle diverse temperature tra 0 e 100°, quali furono determinati da Despretz, perchè questi valori sono stati sinora quelli generalmente adottati dai fisici, specialmente francesi.

Pesi specifici dell'acqua fra 0° e 100° secondo Despretz, fatta =1 la densità a 4°.

Temperatura	Densità
0	0,999873
1	0,999927
2	0,999966
3	0,999999
4	1,000000
5	0,999999
6	0,999969
7	0,999929
8	0,999878
9	0,999813
10	0,999731
11	0,999640
12	0,999527
13	0,999414
14	0,999285
15	0,990125
16	0,998979
17	0,998794
18	0,998612
19	0,998422
20	0,998213
21	0,998004
22	0,997784
23	0,995566
24	0,997797
25	0,997078
26	0,996800
27	0,996562
28	0,998274
29	0,995986
30	0,995688
»	»
100	0,958634

I metodi che abbiamo superiormente esposti per la determinazione dei pesi specifici dei solidi devono poi modificarsi in modo appropriato alla natura del corpo che si esamina, senza che del resto il principio sul quale sono fondati venga alterato. Così, se deve determinarsi la densità di un corpo solubile nell'acqua, non può determinarsi il peso di un volume d'acqua eguale al suo, pesandolo immerso in questo liquido; in tal caso si determina la perdita di peso del corpo, sia colla bilancia idrostatica, sia colla boccetta, dentro un liquido nel quale è insolubile e di cui si conosce la densità, e poi con un calcolo semplicissimo si ottiene il peso specifico del corpo; i liquidi che a questo scopo sogliono impiegarsi sono la benzina, l'alcole, l'olio, la trementina, ecc.

Sia P il peso del corpo nell'acqua, esso è uguale al suo volume v moltiplicato per la densità d, cioè avremo $P = vd$; il peso P' di un volume eguale del liquido impiegato a determinare la densità, dato

Digitized by Google

dall'esperienza, sarà $P'' = vd'$ chiamando con d' la densità di esso; avremo perciò: $\frac{P}{P''} = \frac{vd}{vd'}$, donde si ricava

$$d = d' \frac{P}{P''},$$

equazione che ci permette di determinare la densità di un corpo conoscendo quella d' del liquido in seno al quale si opera.

Lo stesso metodo indiretto di determinare prima la densità relativamente ad un corpo di densità conosciuta, si può pure adoperare nel caso in cui si ha per le mani un corpo di peso specifico minore dell'acqua, e perciò che galleggia in essa; in questo caso deve scegliersi un liquido nel quale il corpo non sia solubile, e che abbia inoltre un peso specifico minore; la benzina e l'alcole, in molti casi, possono soddisfare a tali condizioni.

Altre volte, in chimica organica particolarmente, si hanno dei corpi i quali sono solubili più o meno in tutti i solventi più comuni; per determinare la densità di tali corpi si può ricorrere con vantaggio, come ha suggerito Stolba (*Journal für praktische Chemie*, XCVII, 503, e *Jahresbericht*, 1866, p. 16), ad una soluzione satura qualunque del corpo, e servirsi poi di questa soluzione, della quale pure deve determinarsi la densità, per immergervi il corpo di cui si vuole conoscere il peso specifico.

Infine dobbiamo accennare che, in alcuni casi in cui non si richiede che una determinazione approssimativa, si può impiegare, per riconoscere i pesi specifici dei solidi, un metodo spedito, che consiste nell'immergere un peso determinato del corpo dentro l'acqua contenuta in una provetta graduata, e calcolare il peso dell'acqua spostata dal numero dei centimetri cubici ond'essa s'inalza nella provetta per l'immersione del corpo.

Altri metodi per determinare la densità dei corpi solidi, fondati tutti più o meno sugli stessi principii dei precedenti, ma di meno vaste applicazioni, sono stati suggeriti da Fleck (*Annali di Poggendorff*, CVIII, 160, e *Jahresbericht*, 1861, 13), Pietrowski (ivi, CXIV, 591, e *Jahresbericht*, 1861, 14), Persoz (*Comptes rendus*, LX, p. 405), Gadolin (*Annali di Poggendorff*, CVI, 213; *Journal für praktische Chemie*, LXXVII, 504, e *Jahresbericht*, 1859, p. 9) ed altri, dei quali però è inutile occuparci in questo luogo.

Daremo ora piuttosto, a guisa di esempio, una lista dei pesi specifici di alcuni dei corpi solidi che si presentano più comunemente:

Platino	21,53—23,00
Iridio	21,80
Oro martellato	19,36
Tungsteno	17,60
Tallio	11,86
Piombo	11,44
Palladio	11,30
Rodio	11,20
Argento fuso	10,47
Bismuto fuso	9,82
Rame	8,87
Cadmio	8,69
Molibdeno	8,61
Ottone	8,39
Arsenico	8,30
Nichel	8,27
Uranio	8,10
Acciaio	7,81
Cobalto fuso	7,81
Ferro	7,80
Stagno	7,30
Zinco	6,86
Manganese	6,85
Antimonio	6,72
Tellurio	6,11
Cromo	5,90
Iodio	4,95
Selenio cristallizzato	4,80
Diamante	3,50—3,53
Tormalina	3,15
Boro adamantino	2,68
Marmo bianco	2,84
Cristallo di rocca	2,65
Alluminio	2,57
Stronzio	2,50
Silicio cristallizzato	2,49
Porcellana della Cina	2,38
Gesso	2,31
Porcellana di Sèvres	2,14
Solfo	2,03
Avorio	1,92
Alabastro	1,87
Fosforo	1,77
Magnesio	1,75
Calcio	1,6
Rubidio	1,516
Sodio	0,97
Potassio	0,86
Litio	0,59
Sughero	0,24

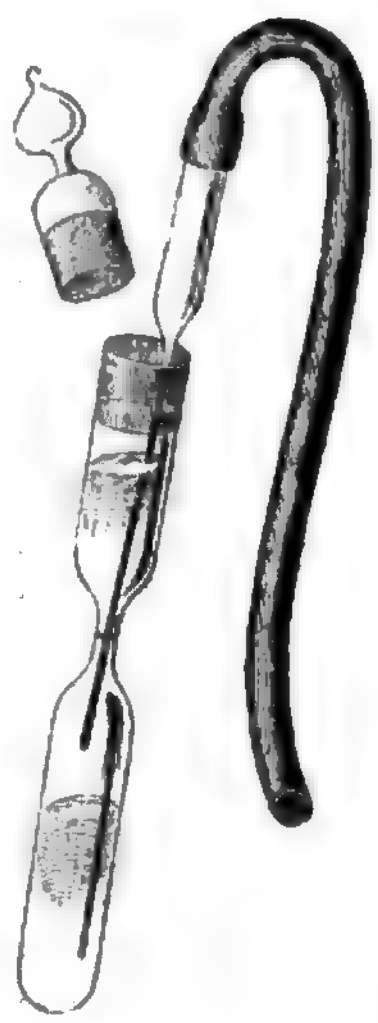
Determinazione dei pesi specifici dei liquidi. — Per la determinazione dei pesi specifici dei liquidi i metodi più comunemente usati sono quelli degli areometri, della bilancia idrostatica e della boccetta principalmente. Comincieremo da quest'ultima.

1° *Metodo della boccetta.* — Si prende una boccetta di vetro sottile di forma cilindrica, che si restringe superiormente in tubo capillare per poi al-

Digitized by Google

largarsi nuovamente formando una specie d'imbuto che può chiudersi con un turacciolo bene smerigliato (fig. 122), e la si riempie di acqua sino ad un dato segno marcato sulla parte affilata: a questo punto si versa il liquido nell'imbuto superiore e poi si fa penetrare nell'interno della boccetta un tubo di vetro capillare, pel quale aspirando il liquido scende bene dentro la boccetta. Per togliere poi le ultime bolle di aria che restano attaccate alle pareti della boccetta o che vengono a fermarsi all'estremità inferiore del tubo capillare, bisogna mettere la boccetta dentro la campana della macchina pneumatica e fare il vuoto. La boccetta così riempita si colloca tra il ghiaccio fondente e vi si lascia per un'ora circa onde prenda perfettamente la temperatura di 0°; poi si riduce il livello del liquido perfettamente sino al segno fatto sulla boccetta, togliendo quel che è eccedente per mezzo di un piccolo tubo capillare; infine si asciuga con carta Berzelius la parte superiore della boccetta, si chiude col turacciolo smerigliato e si pesa. Conoscendo il peso della boccetta vuota, si ha così il peso dell'acqua a 0° che riempie la boccetta; da questo peso, colle tavole, che si trovano avanti, di Rossetti e di Despretz, si calcola il peso dell'acqua a 4° che riempie la boccetta. Ciò fatto, si vuota la boccetta, si asciuga e si cominciano le medesime operazioni col liquido del quale vuolsi determinare la densità, e determinatone il peso che a 0° riempie la boccetta, l'operazione è finita, e si ottiene la densità, come è noto, dividendo questo peso pel peso dell'egual volume di acqua a 4°.

Fig. 122.



Questo metodo della boccetta quando si opera accuratamente è suscettivo della più grande esattezza; esso ha inoltre il vantaggio di permettere di determinare la densità a temperature molto diverse. Quando si vuole determinare la densità di un liquido alla temperatura dell'ebollizione dell'acqua, basta esporre la boccetta per una mezz'ora al vapor d'acqua in un apparecchio simile a quello che s'impiega per determinare il 100° dei termometri, e pesare la quantità di liquido che riempie la boccetta a quella temperatura.

Se poi si vogliono eseguire determinazioni a temperature intermedie tra 0° e 100°, allora deve tenersi per un certo tempo la boccetta immersa in un bagno di acqua a temperatura costante. Per avere un bagno a temperatura superiore a quella dell'ambiente, si prende un largo cilindro di ottone, pieno di acqua, la quale può portarsi alla temperatura voluta scaldando il vaso inferiormente con una lampada a gas; si mantiene poi la temperatura costante regolando la fiamma in modo che il calore ch'essa comunica al vaso sia eguale a quello perduto dalle sue pareti per conducibilità ed irradiazione, e tenendo il liquido in continuo movimento per mezzo di un agitatore che si muove dall'alto in basso e viceversa.

Quando si vogliono ottenere temperature basse, ma però superiori a 0°, basta aggiungere all'acqua del bagno neve o ghiaccio in frantumi, in quantità più o meno grande, a norma dell'abbassamento che si vuole conseguire. L'agitatore rende uniforme la temperatura del bagno, che va successivamente abbassandosi finchè arriva il momento in cui comincierebbe a prevalere l'influenza dell'ambiente più caldo, e la temperatura del bagno si rialzerebbe nuovamente; ma allora non è difficile di mantenerla costante coll'aggiungere successivamente pochi pezzetti di ghiaccio, i quali, fondendosi, raffreddano appunto il bagno di quanto sarebbesi riscaldato per l'influenza delle cause esterne.

Se poi si vogliono avere temperature superiori a 100° o inferiori a 0°, nel primo caso si espone la boccetta ai vapori di un liquido bollente alla temperatura richiesta, o si tiene immersa in un bagno che si possa riscaldare al di là di 100°; nel secondo caso bisogna ricorrere ai miscugli frigoriferi, come il ghiaccio pesto e il sal comune, o il ghiaccio pesto e il cloruro di calcio. Si mescolano le sostanze in proporzioni diverse, secondo il grado di temperatura che vuole conseguirsi: è meglio di produrre da principio il massimo di abbassamento per poi procedere nelle esperienze dalle temperature più basse verso le più alte, perchè altrimenti, volendo seguire il cammino inverso, dovrebbe consumarsi una quantità molto maggiore del miscuglio refrigerante. Col miscuglio di ghiaccio e cloruro di calcio in inverno può facilmente aversi la temperatura di — 32° ed in estate di — 20°. Il miscuglio deve poi essere continuamente e rapidamente agitato per evitare la formazione di grossi pezzi di ghiaccio che poi verrebbero ad urtare contro gli strumenti.

Nella determinazione delle densità a temperature differenti da 0°, quando si pesa il liquido che riempie la boccetta alle diverse temperature, per rendere i pesi così ottenuti comparabili a quelli di un

egual volume di acqua a 4° bisogna conoscere il coefficiente di dilatazione del vetro, la quale, quando trattasi di ricerche esatte, bisogna determinare caso per caso.

2° *Metodo della bilancia idrostatica.* — Si determina la perdita di peso che subisce, per es., una sfera di vetro dentro l'acqua e dentro il liquido di cui vuolsi determinare la densità; e si ha così il peso di volumi eguali di acqua e del liquido, e perciò i dati necessarii per calcolare la densità dell'ultimo.

3° *Metodo degli areometri.* — I pesi specifici dei corpi liquidi possono ancora determinarsi cogli areometri volumometrici, dei quali si troverà la descrizione all'articolo Areometri.

Si può anche determinare il peso specifico dei liquidi con altri metodi, i quali però non comportano mai l'esattezza del metodo della boccetta, che, per le determinazioni delle costanti fisiche dei corpi, deve essere a tutti preferito. Alcuni di questi metodi sono fondati sul principio dell'equilibrio dei liquidi in vasi comunicanti, e non esigono alcuna pesata. Si prendono, per es., due tubi lunghi verticali, fissati sopra uno stesso sostegno avente una divisione in millimetri; i due tubi sono curvati verso la base in modo da formare due braccia più corte che si riuniscono fra di loro; nell'uno si versa acqua pura e nell'altro il liquido di cui vuolsi determinare la densità, operando in modo che il liquido nelle due braccia corte sia allo stesso livello. Allora misurando le altezze delle colonne liquide nei due tubi lunghi, poichè queste sono in ragione inversa della densità, si avrà facendo $=1$ la densità dell'acqua:

$$d = \frac{h'}{h},$$

in cui d rappresenta la densità richiesta ed h' e h sono le altezze osservate delle colonne liquide.

Si può anche disporre l'apparecchio diversamente, cioè si possono prendere due tubi riuniti superiormente e comunicanti con una piccola tromba pneumatica, i quali nella parte inferiore pescano in due recipienti separati, contenenti l'uno acqua, l'altro il liquido da esaminare; aspirando l'aria per mezzo della tromba, i due liquidi s'inalzeranno diversamente nei due tubi, e da questa diversità di inalzamento si calcolerà la densità richiesta. Il prof. Ugo Schiff, che ha descritto un apparecchio di questo genere (*Ann. Chem. Pharm.*, cxxi, 82, e *Jahresbericht*, 1862, p. 4), per la determinazione dei pesi specifici dei liquidi, gli ha dato il nome di *densimanometro*. È inutile l'osservare che questi apparecchi non forniscono che dati approssimativi, e richiedono quantità considerevoli di sostanza.

Un metodo piuttosto esatto e molto spedito da potersi applicare con vantaggio quando si hanno a disposizione piccole quantità di liquido è stato suggerito da J. A. R. Newlands (*Chemical News*, xiii, 50, e *Jahresbericht*, 1866, p. 16). Si pesa la sostanza in un piccolo fiasco tarato, poi per mezzo di una pipetta affilata se ne toglie un volume determinato e si ritorna a pesare il vaso; la differenza di peso darà la quantità del liquido, e se si usa una pipetta graduata, colla sola lettura potrà aversi il peso di un egual volume d'acqua, e sarà per conseguenza conosciuta la densità; se la pipetta non è graduata si ripete l'esperienza precedente operando con acqua, e così si conoscerà il peso dell'egual volume di acqua.

Un altro metodo per la determinazione della densità, dei liquidi specialmente, dovuto al sig. Serra-Carpi di Roma, merita di essere accennato anche qui. Questo metodo si fonda sul fatto che le formole relative ai pendoli composti comprendono fra gli altri elementi la densità delle parti costituenti. L'autore impiega un pendolo avente il centro di oscillazione collocato fra due lenti, di cui si fa cambiare il numero delle oscillazioni in un dato tempo, per una variazione di massa nella lente superiore che si trova fissata all'estremità dell'asta. Per un tale pendolo il Serra-Carpi stabiliva la formola

$$\frac{1}{pn^2} = -\frac{b^2 + \frac{1}{p}(PK^2 + P'K'^2)}{phb + h\left[\frac{P'b-a}{2} - P(v+a)\right]}.$$

Se si cambia il peso p della lente superiore in p_1 e contemporaneamente il numero n di oscillazioni in un minuto in n_1, si avrà un'altra equazione differente dalla prima per questi due elementi. E poichè si può disporre a piacere di quasi tutte le quantità del secondo membro, le quali dipendono dalle dimensioni del pendolo, si possono scegliere tali che per due valori p e p_1, tra loro vicini, i secondi membri rispettivi differiscano poco fra loro e si possa ammettere nella pratica $pn^2 = p_1 n_1^2$, cioè i pesi p e p_1 inversamente proporzionali ai quadrati rispettivi dei numeri di oscillazione. Onde si può dedurre: 1° che può determinarsi il peso specifico di quasi tutti i liquidi col pendolo descritto impiegando come lente superiore un recipiente di dimensioni convenienti; 2° questa determinazione è pure applicabile a tutti i corpi solidi che possono essere ridotti a un volume dato.

Ecco ora i pesi specifici, relativi all'acqua a 4°, dei liquidi più importanti:

Mercurio	13,59593 (Regnault)
Bromo	3,187
Bicloruro di stagno .	2,267
Protocloruro di fosforo	1,616
Acido solforico H^2SO^4.	1,841
Solfuro di carbonio .	1,293

Digitized by Google

Acido cloridrico . .	1,240	
Acido nitrico . . .	1,217	
Nitrobenzina . . .	1,200	(Kopp)
Etere nitrico . . .	1,132	(Kopp)
Anilina	1,0361	(Kopp)
Latte	1,030	
Acqua di mare. . .	1,026	
Benzonitrile . . .	1,0230	(Kopp)
Essenza di senape. .	1,0282	(Kopp)
Essenza di terebentina	0,870	
Cianuro di metile . .	0,8347	(Kopp)
Alcole metilico. . .	0,821	
Cloruro di etile . .	0,922	
Alcole	0,815	
Acido acetico . . .	1,064	
Olio d'uliva . . .	0,815	
Aldeide.	0,805	
Acetone	0,822	
Etere solforico. . .	0,715	
Acetale.	0,821	
Acido formico . . .	1,2353	
Benzina pura . . .	0,8995	(V. Longuinine)
Toluene.	0,8441	(idem)
Etilene dal catrame .	0,8770	
Cimene dalla canfora .	0,8732	
Cloralе	1,502	
Cloroformio . . .	1,48	
Ioduro di metilene. .	3,342 (1).	

Determinazione della densità dei gas. — Si chiama densità di un gas o di un vapore, alla temperatura T e sotto una pressione H, il rapporto tra il peso P' di un volume V di questo gas o vapore e il peso P di un volume eguale di aria atmosferica alla stessa temperatura T e sotto la medesima pressione H. Se il gas o il vapore seguisse *esattamente* le stesse leggi di dilatazione e di elasticità dell'aria atmosferica nei limiti di temperatura o pressione in cui conserva lo stato di fluido aeriforme, allora la densità sarebbe la stessa a tutte le temperature e sotto tutte le pressioni.

Ma l'esperienza dimostra che questa identità di leggi non esiste nemmeno per i gas più permanenti, nemmeno per quelli che sin ora non si è riuscito a liquefare. Ed è poi stato provato che questa divergenza fra le leggi di dilatazione e compressibilità è molto grande pei vapori, e che continua sovente, quantunque diminuendo, sino a temperature molto superiori a quelle ove il vapore prenderebbe lo stato liquido sotto la stessa pressione. Da ciò segue che la densità di un gas o di un vapore non è rappresentata da un numero costante, ma varia colla temperatura e colla pressione; e sovente queste variazioni sono molto considerevoli. In fisica è necessario perciò di distinguere due generi di densità per i gas ed i vapori, cioè: la *densità vera* che varia colla temperatura e la pressione, e la *densità limite* o *teorica* che è quella che si troverebbe operando a temperature così elevate e sotto pressioni così deboli, che il gas o il vapore seguisse precisamente le stesse leggi di dilatazione e di compressibilità dell'aria.

Passiamo ora ad esaminare i principali metodi messi in uso per la determinazione della densità dei gas.

Metodo di Biot e Arago. — Si prende un pallone di vetro munito di una chiavetta e della capacità di 5 a 6 litri, e lo si pesa dopo avervi fatto il vuoto. In seguito si riempie del gas di cui vuol determinarsi la densità, e l'aumento di peso rappresenta il peso del gas. Ripetendo poi la stessa esperienza con aria, si ottiene il peso specifico dividendo l'uno per l'altro i pesi del gas e dell'aria che hanno successivamente riempito il pallone. Però questo metodo, semplicissimo in principio, ha bisogno di molte correzioni che lo rendono realmente molto complicato.

Prima di tutto, per non lasciare nel pallone nessuna traccia di aria o di umidità, bisogna farvi il vuoto e riempirlo alternativamente per molte volte col gas secco di cui vuol trovarsi la densità; poi quando si fa il vuoto per l'ultima volta nel momento in cui si chiude la chiavetta bisogna determinare per mezzo di un termometro collocato presso al pallone e del provino della macchina pneumatica la temperatura t e la pressione h del gas restante nel pallone. Il peso di questa quantità di gas, chiamando x il peso sconosciuto dello stesso gas che riempirebbe lo stesso pallone a 0° e a 760 mm., sarà $\frac{x(1+kt)}{1+at}\,\frac{h}{760}$. Inoltre pesando il pallone così preparato si troverà un peso apparente (P') $(1-\sigma)$, ed il peso reale (P) del pallone sarà eguale a questo peso apparente, diminuito del peso del gas restante, e aumentato di quello dell'aria spostata, che chiamiamo E; cioè il peso vero del pallone verrà espresso dalla relazione

$$(P) = (P')(1-\sigma) - \frac{x(1+kt)}{1+at}\,\frac{h}{760} + E,$$

nella quale bisogna determinare E: a questo scopo al momento stesso della pesata si determina, la pressione atmosferica H', la temperatura t', e la forza elastica f' del vapor d'acqua, ed il peso perduto verrà dato allora da

$$E = \frac{y(1+kt')}{1+at'}\,\frac{(H'-\frac{3}{8}f')}{760} + e,$$

dove y indica il peso dell'aria normale che riempi-

(1) Questo è forse il più denso dei liquidi organici conosciuti.

Digitized by Google

rebbe il pallone a 0°, ed e la perdita di peso della materia del pallone. Sostituendo questo valore di E nella equazione precedente, il peso (P) del pallone vuoto e pesato nel vuoto sarà dato da

$$(P) = (P')(1-\sigma) + \frac{y(1+kt')}{1+at}\,\frac{(H'-\frac{3}{8}f')}{760} - \frac{x(1+kt)}{1+at}\,\frac{h}{760} + e.$$

$$(P) = (P''')(1-\sigma) + \frac{y(1+kt''')}{1+at'''}\,\frac{H'''-\frac{3}{8}f'''}{760} - \frac{x(1+kt'')}{1+at''}\,\frac{H''}{760} + e.$$

E sottraendo questi due valori di (P) l'uno dall'altro, si ha la relazione

$$0 = [(P''')-(P')](1-\sigma) + \frac{y}{760}\left[\frac{1+kt'''}{1+at'''}\left(H'''-\frac{3}{8}f'''\right) - \frac{1+kt'}{1+at'}\left(H'-\frac{3}{8}f'\right)\right] + \frac{x}{760}\left[\frac{1+kt}{1+at}h - \frac{1+kt''}{1+at''}H''\right].$$

Passando ora alla pesata del pallone pieno del gas, avremo che esso sarà riempito ad una temperatura t'' e sotto una pressione H'', e conterrà quindi un peso totale di gas $\frac{x(1+kt'')}{1+at''}\,\frac{H''}{760}$. E determinando nuovamente il peso apparente (P'') $(1-\sigma)$ del pallone pieno di gas, la pressione barometrica H''', la temperatura t''', e la forza elastica f''', si otterrà, operando come precedentemente, pel peso vero del pallone:

Ripetendo infine la stessa serie di operazioni per il pallone pieno d'aria secca, si perverrà alla stessa formola, nella quale saranno differenti i valori delle temperature e pressioni, e x sarà sostituito da y, cioè dal peso dell'aria normale che riempie il pallone a 0°. Avremo cioè:

$$0 = [(P_1'')-(P_1')](1-\sigma) + \frac{y}{760}\left[\frac{1+kt_1'''}{1+at_1'''}\left(H_1'''-\frac{3}{8}f_1'''\right) - \frac{1+kt_1'}{1+at_1'}\left(H_1'-\frac{3}{8}f_1'\right)\right] + \frac{y}{760}\left[\frac{1+kt_1}{1+at_1}h_1 - \frac{1+kt_1''}{1+at_1''}H_1''\right].$$

Per mezzo di queste due equazioni sarà facile di trovare i valori di x ed y, e si otterrà la densità dividendo x per y.

Come si vede, questo metodo richiede l'esatta cognizione dei diversi elementi, la cui determinazione presenta in generale grandi incertezze.

Come si ha bisogno di conoscere esattamente le temperature dell'aria e del gas al momento della chiusura del pallone; in generale si suole osservare a questo scopo un termometro collocato in vicinanza del pallone. Però questo metodo è difettoso, poichè il termometro può essere influenzato da molte circostanze estranee, le quali fanno sì ch'esso indichi una temperatura notabilmente differente di quella degli strati d'aria in cui si trova immerso, e quindi, a più forte ragione, di quella del gas che riempie il pallone.

Dumas e Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, terza serie, III, p. 270), per ovviare in qualche modo a questi inconvenienti, collocarono nelle loro esperienze il termometro, che serviva ad indicare la temperatura del gas, nel centro stesso del pallone, e per maggior sicurezza rendevano questa temperatura pochissimo variabile, collocando il pallone dentro un ambiente artificiale costituito da un gran vaso cilindrico di zinco a doppia parete, e riempiendo d'acqua lo spazio annulare esistente fra queste due pareti. Oltre a questa causa di errore, che colla disposizione di Dumas e Boussingault è in gran parte eliminata, ve ne ha un'altra di maggiore importanza che sovente rende molto incerte le determinazioni delle densità dei gas fatte col metodo di Biot e Arago. Essa consiste nella pesata del pallone, la quale, dovendosi fare nell'aria, ed essendo obbligati, per avere il peso vero, di aggiungere al peso osservato quello dell'aria spostata, il quale sovente è maggiore di quello del gas racchiuso nel pallone, ed è pur tuttavia cosa variabilissima da un momento all'altro, perchè noi non possiamo disporre a nostro piacere dello stato dell'ambiente. Tutti questi inconvenienti sono tolti se si opera col metodo seguente.

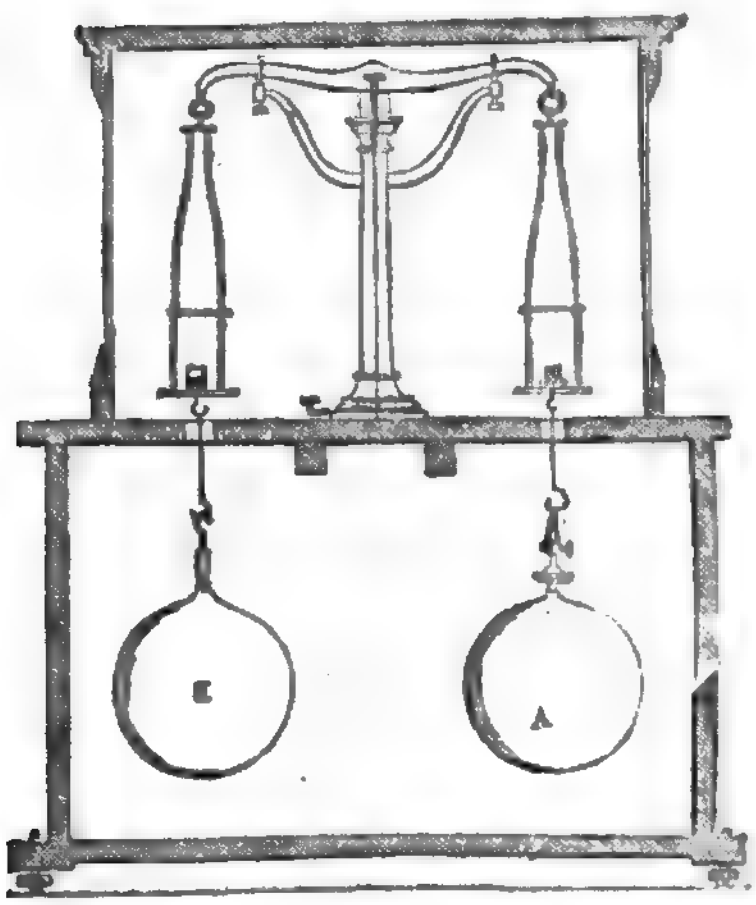
Metodo di Regnault. — Regnault evita con un artificio semplicissimo le incertezze che provengono dal cambiamento dell'aria, in seno alla quale si pesa il pallone: invece, cioè, di equilibrare il pallone sospeso ad uno dei piattelli della bilancia con pesi posti nell'altro piattello, lo equilibra per mezzo di un secondo pallone ermeticamente chiuso, che presenta lo stesso volume esterno del primo: i due palloni spostano così la stessa quantità di aria, e,

Digitized by Google

disponendoli in modo da trovarsi nello stesso strato d'aria, tutte le variazioni di questa, di qualunque natura esse siano, agiscono egualmente sui due palloni; quindi è inutile, nel momento della pesata, di osservare il termometro, il barometro e l'igrometro (fig. 123).

Questo metodo presenta inoltre un altro vantaggio: il vetro è molto igrometrico, e variando la quantità di acqua ch'esso condensa allo stato igrometrico dell'atmosfera, ne nasce ch'essa può variare da una pesata all'altra ed indurre in errore: questa causa di errore è evitata col metodo precedente, perchè scegliendo i due palloni della stessa qualità di vetro, essi condensano sensibilmente quantità di umidità eguali se collocati nella stess'aria.

Fig. 123.



Regnault impiegava nelle sue determinazioni palloni della capacità di 10 litri circa: quello destinato a racchiudere il gas portava una ghiera metallica munita d'una chiavetta; il tutto adattato in modo da permettere di tenere il pallone ed anche la chiavetta senza inconveniente alcuno nel vapore d'acqua bollente. Si comincia dal determinare il volume dell'aria spostata da questo pallone; a tale scopo lo si riempie completamente d'acqua, e lo si pesa immerso in acqua avente la stessa temperatura esattamente di quella che riempie il pallone; dopo si toglie dall'acqua, si asciuga esteriormente e si pesa pieno di acqua in una bilancia sensibile sino al decigrammo. La differenza delle pesate dà il peso dell'acqua spostata dalla superficie esteriore del pallone.

Dopo ciò si sceglie un secondo pallone fabbricato collo stesso metodo ed avente presso a poco la stessa capacità del primo, si determina come precedentemente il peso dell'acqua che sposta il suo volume esteriore, pesandolo immerso nell'acqua precisamente alla stessa temperatura di quella del primo pallone. Supponiamo che il volume esterno di questo secondo pallone sia un poco più debole di quello del primo, allora si attacca con mastice a questo secondo pallone una montatura di ottone munita di uncino, che serve ad attaccare il pallone al piattello della bilancia; supponiamo ancora che il peso dell'acqua spostata da questo pezzo aggiunto, sommato a quello dell'acqua spostata dal pallone, sia tuttora minore di *n* grammi al peso dell'acqua spostata dal primo pallone; basta allora di congiungere al secondo pallone un piccolo tubo di vetro chiuso ai due lati, il quale sposti precisamente *n* cent. c. di acqua, per avere i due palloni dello stesso volume esteriore come erano richiesti.

Ecco ora il modo generale di operare. Dopo aver fatto il vuoto nel pallone meglio che si può, lo si mette in comunicazione con l'apparecchio che produce il gas del quale vuolsi determinare la densità (vedi fig. 124), e si apre la chiavetta in modo che il gas conservi nell'apparecchio un leggiero eccesso di pressione: quando il pallone è pieno di gas, si mette nuovamente in comunicazione colla macchina pneumatica, si fa il vuoto più che si può perfetto, e poi si riempie ancora di gas, e si ripete quest'operazione per quattro volte almeno. Allo scopo di evitare ogni correzione di temperatura, la quale esigerebbe la conoscenza del coefficiente di dilatazione del gas, si dispone il pallone in un vaso di zinco, entro cui si circonda completamente di neve. Dopo si chiude la chiavetta, si lava il pallone con acqua, si asciuga e si pesa. Nel pesarlo bisogna aspettare che abbia preso perfettamente la temperatura della bilancia, cosa che occupa sovente più di due ore di tempo, e bisogna inoltre tener conto dell'osservazione fatta da Dumas e Boussingault, che asciugando il pallone con un lino secco, si elettrizza in modo molto sensibile, cosa che può portare nella pesata un errore di una frazione di grammo non trascurabile. Regnault, per ovviare a questo inconveniente, consiglia di asciugare il pallone con un lino un poco inumidito, e di accertarsi, prima di pesarlo, per mezzo di un elettroscopio a foglie d'oro, che non sia più elettrizzato. Dopo aver pesato il pallone pieno di gas, vi si fa il vuoto; perciò lo si mette in comunicazione per mezzo di un tubo a tre vie, da una parte colla macchina pneumatica, e dall'altra con un apparecchio destinato a misurare la forza elastica del gas che resta. Questo apparecchio, chiamato da Regnault *manometro barometrico*, consiste in due tubi A B e C D (fig. 125), attaccati ad una tavola, la quale deve essere invariabilmente fissata ad un muro verticale: questi due tubi hanno il diametro di 20 millim., e

Digitized by Google

sono immersi in una vaschetta a mercurio; quello A B serve da barometro, l'altro può mettersi in comunicazione, per mezzo di un tubo di piombo, col pallone contenente il gas di cui vuolsi determinare la forza elastica, minore della pressione atmosferica. Fatto il vuoto, si separa la macchina pneumatica, e dopo un certo tempo si misura col catetometro la differenza di livello delle colonne di mercurio nei due tubi A B, C D; tale differenza misura la forza elastica del gas a 0° rimasto nel pallone.

Fig. 124.

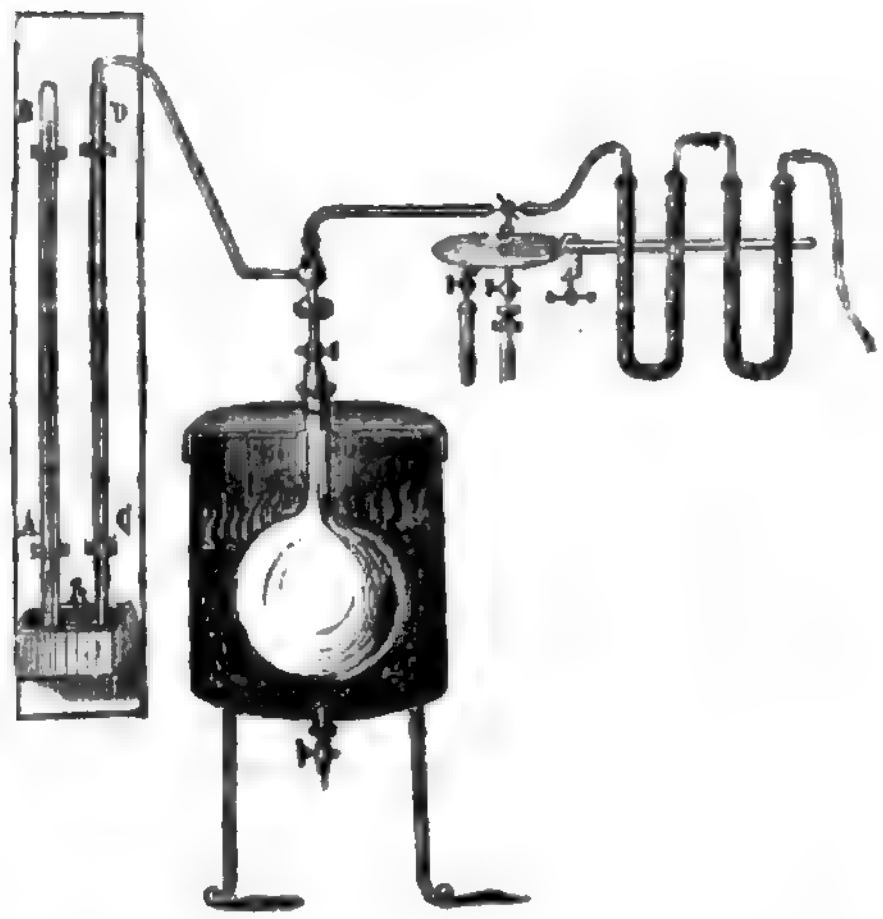
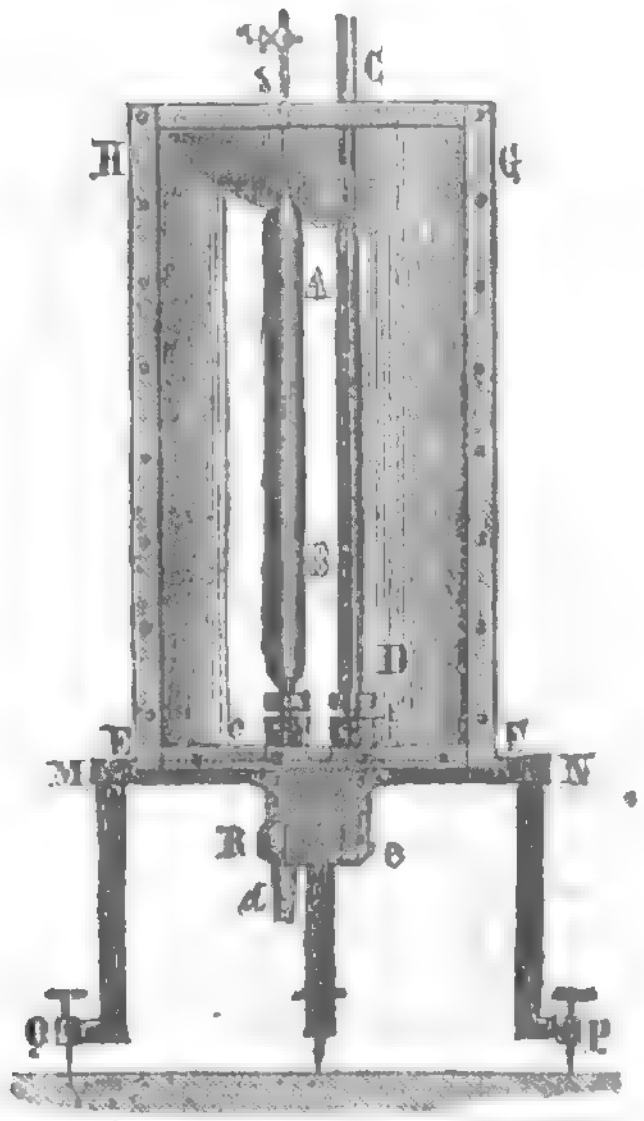


Fig. 125.



La differenza P — p tra i pesi ottenuti nelle due pesate rappresenta il peso del gas che riempie a 0° il pallone, sotto una pressione eguale a quella barometrica H, diminuita della forza elastica h del gas rimasto nel pallone, dopo avervi fatto il vuoto. Il peso del gas a 0°, e sotto la pressione normale di 760 millim. di mercurio, è dunque:

$$(P-p)\frac{760}{H-h}.$$

Ciò che si è fatto col gas di cui vuolsi determinare la densità si fa in seguito con l'aria, e si otterrà similmente $(P'-p')\frac{760}{H'-h'}$, per il peso di uno stesso volume a 0° e 760 mm., e si calcola la densità dividendo il primo peso per il secondo.

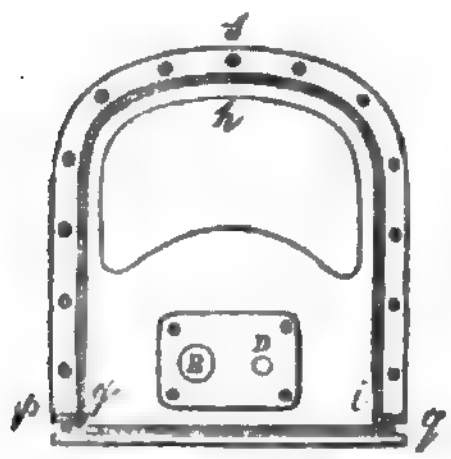
Col metodo ora descritto si può ancora determinare la densità di un gas a 100°, e rapportando il peso del gas che riempie il pallone a 100° con quello a 0°, si può pure facilmente determinarne il coefficiente di dilatazione. Per esporre il pallone alla temperatura di 100 gradi, basta sospenderlo nel mezzo di un gran vaso di lamiera di ferro galvanizzato, dell'altezza di 80 e del diametro di 45 cent. (*Annales de Chimie et de Physique*, terza serie, t. XIV, p. 211), dentro il quale si svolgono vapori d'acqua bollente.

Regnault ha inoltre immaginato (*Annales de Chimie et de Physique*, terza serie, t. LXIII, p. 45) un apparecchio che può servire a determinare la densità dei gas e dei vapori a temperatura e pressione variabile, ed a riconoscere se, partendo dalla temperatura e dalla pressione che regnano nell'apparecchio durante l'esperienza, il gas o il vapore segue le stesse leggi di dilatabilità e compressibilità dell'aria atmosferica, per piccole variazioni che si facciano subire alla temperatura ed alla pressione. Lo apparecchio che soddisfa a queste condizioni è rappresentato dalle fig. 125 e 126. Il recipiente dentro cui si misura il gas si compone di un tubo A B di 3 a 4 centim. di diametro, terminato superiormente da un tubo capillare Ab, munito di una chiavetta in

Digitized by Google

acciaio r: la tubulatura inferiore è ermeticamente congiunta in un pezzo di ghisa $cdef$, portante una chiavetta a tre vie R. Il pezzo $cdef$ porta una seconda tubulatura ef, a cui è congiunto il tubo aperto CD; ed è fissato solidamente ad un treppiede di

Fig. 126.



ghisa MNPQ. Una lamina di lamiera forte, di cui si vede nella fig. 126 la forma, è fissata per mezzo delle viti e con interposizione di mastice sul pezzo di ghisa $cdef$; infine un mezzo cilindro ghi di lamiera piombata terminato in una delle sue facce da un telaio di ferro fucinato EFGH (fig. 125), si adatta per mezzo di viti e mastice sulla lamina di lamiera pqs. Una lastra di vetro serve a chiudere la faccia aperta del cilindro; essa vi si applica per mezzo di un secondo telaio di ferro simile al primo e fissato su questo con viti (fig 125).

Ecco come si opera volendo determinare con questo apparecchio la densità di un gas a diverse temperature e a diverse pressioni. Si gira la chiavetta a tre vie in modo da non permettere la comunicazione tra i due tubi, e si versa del mercurio nel tubo aperto CD. Nello scopo di seccare completamente le pareti del tubo AB, vi si fa il vuoto replicatamente per mezzo di una macchina pneumatica che si adatta alla chiavetta r; poi si fa girare l'altra chiave R a poco a poco, in modo da mettere in comunicazione i due tubi e da fare entrare il mercurio in quello AB, nel quale si continua sempre a fare il vuoto; quando il mercurio è giunto alla sommità del tubo capillare Ab, si chiude la chiavetta r. Fatto ciò, si mette la tubulatura bm in comunicazione con la sorgente del gas di cui vuolsi determinare la densità; si apre la chiavetta r, e si fa affluire il mercurio dal tubo AB, dando una posizione conveniente all'altra R: quando si è introdotta la quantità di gas necessaria, si chiude la prima r, e si gira la seconda R in modo da mettere in comunicazione i tubi AB e CD; poscia si riempie il recipiente EFGH con acqua alla temperatura a cui vuol farsi l'esperienza, e posta in continuo movimento perchè la temperatura si mantenga costante.

I tubi AB e CD sono divisi in millimetri, e per il tubo AB si conoscono le capacità corrispondenti alle divisioni segnate nel vetro. Facendo colare il mercurio dalla chiave R, o introducendovene dal tubo CD, si può mettere la quantità di gas ottenuta nel tubo AB, successivamente sotto le pressioni H, H' H'' e determinare i volumi V, V', V'' che occupa nel tubo AB. La pressione più debole alla quale si potrà operare con questo apparecchio sarà quella per la quale il mercurio giunge in D nel tubo CD, e la pressione più alta quella in cui il mercurio perverrà alla estremità superiore C di questo tubo. Questi limiti si possono estendere indefinitamente mettendo il tubo CD in comunicazione con un serbatoio nel quale si fa il vuoto e si spinge aria compressa.

Si può poi far cambiare la temperatura a piacere mettendo nel cilindro dell'acqua più o meno calda. Determinando il peso del gas introdotto dentro il tubo, si hanno così tutti gli elementi per poter determinare la densità del gas alle diverse temperature ed alle diverse pressioni in cui si è operato. Per determinare questo peso del gas si possono mettere in pratica metodi diversi, secondo la sua natura chimica. Il metodo più generale consiste nell'avere un pallone munito di un pezzo a chiavetta, che si adatta esattamente sulla tubulatura bm del tubo AB; si fa il vuoto in questo pallone, vi si fa passare il gas contenuto nel tubo AB e si pesa nuovamente, col metodo precedentemente descritto dei palloni compensati: l'aumento di peso del pallone dà il peso del gas. Sovente il gas può essere immediatamente assorbito dagli agenti chimici, come sono, ad esempio, l'acido carbonico, l'acido solforoso, l'idrogeno solforato, l'ammoniaca; allora si mette la tubulatura bm in comunicazione con un apparecchio contenente la sostanza assorbente, e l'aumento di peso di questo apparecchio rappresenta il peso del gas. Infine in molti casi si può determinare il peso del gas con un'analisi chimica, come per gl'idrogeni carbonati e i diversi gas della chimica organica.

Metodi di Bunsen. — Bunsen ha suggerito diversi metodi per determinare la densità dei gas, i quali, sebbene non comportino l'esattezza di quelli di Regnault, pure meritano di essere conosciuti, ed hanno un'importanza grandissima nella pratica chimica per la loro semplicità.

1° Si prende un piccolo pallone di vetro g (figura 127) a pareti sottilissime e più leggiero che è possibile, e della capacità di 200 a 300 c. c. Il collo di questo pallone è spesso sottile, e porta una divisione in millim. Attraverso di questo collo, che può essere ermeticamente chiuso per mezzo di un tappo di vetro smerigliato, si versa, coll'aiuto di un tubo che giunge sino al fondo del pallone, del mercurio in quantità sufficiente per riempirlo

Digitized by Google

interamente. Dopo ciò si capovolge il pallone nella piccola vasca AA, e vi si fa entrare il gas, curando che il livello del mercurio nel collo rimanga alcuni millimetri al di sopra del livello nella vasca. Il gas s'introduce nel pallone in istato umido, e si dissecca ivi, per mezzo di un piccolo frammento *b* di cloruro di calcio, che si è fatto cristallizzare sulle pareti del pallone con una goccia di acqua, scaldando e raffreddando alternativamente il pallone: questo cloruro di calcio dissecca completamente il gas, il mercurio e le pareti interiori del pallone.

Per poter chiudere il pallone a volontà senza toccarlo con le mani, si fa uso d'una leva fissata sull'orlo della vaschetta; l'estremità *f* di questa leva porta un sughero, che serve a sostenere il tappo di vetro nel collo del pallone, senza operarne tuttavia la chiusura; la leva è tenuta in una posizione invariabile per mezzo di un piccolo cuneo *d*. Quando l'apparecchio ha preso la temperatura ambiente *t*, sotto la pressione barometrica H, si legge con un cannocchiale il volume V del gas e l'altezza *h* della piccola colonna di mercurio che si eleva nel collo del pallone al di sopra del livello nella vasca. Se V esprime il volume in c. c. del gas contenuto nel pallone, il suo volume a 0° e 760 millim. sarà dato da

$$V_t = \frac{V(H-h)}{0,76(1+0,00366\,t)}.$$

Non resta più che da determinare il peso P_t di questo volume V_t di gas. Per ciò si opera nel modo seguente: dopo aver tolto il cuneo *d*, si chiude il pallone premendo la leva in E e si toglie dalla vaschetta. Si asciuga quindi molto accuratamente, e quando ha preso la temperatura t_1 della bilancia, sotto la pressione barometrica H_1, lo si pesa. Sia P il peso del pallone espresso in grammi. Si toglie allora il tappo smerigliato e si sostituisce con un tubo disseccante che si adatta al collo per l'intermezzo di un tubo di gomma elastica *a* (fig. 128). L'apparecchio così disposto è introdotto sotto il recipiente d'una macchina pneumatica; si fa il vuoto

Fig. 127.

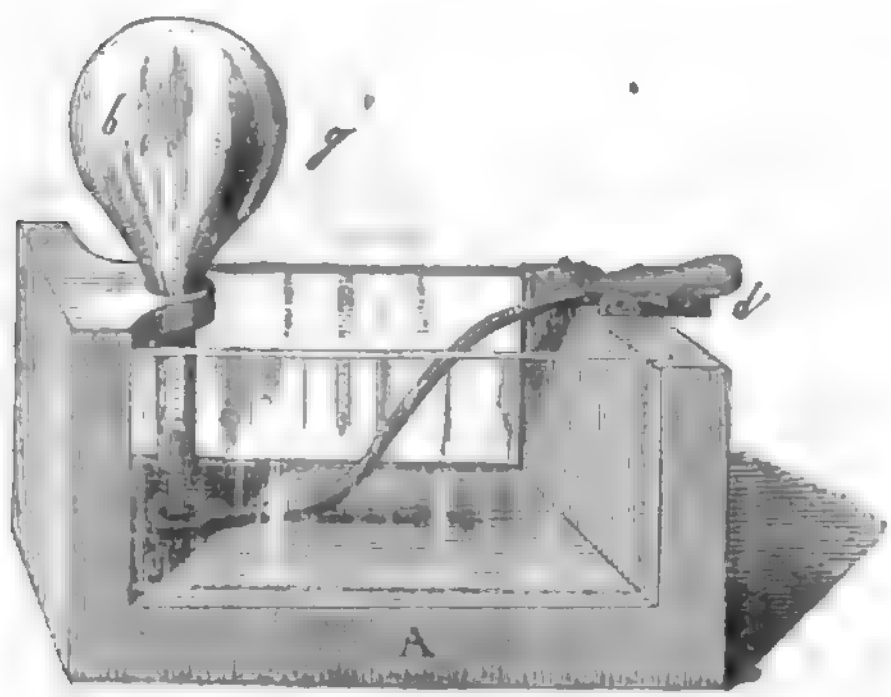
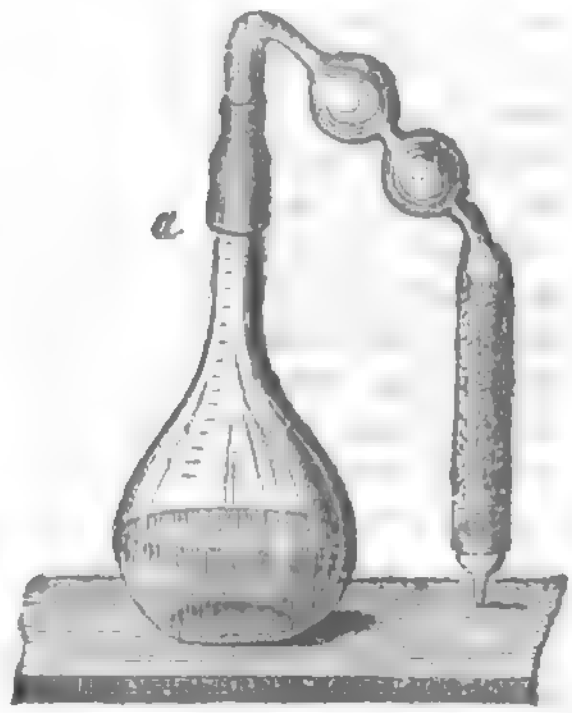


Fig. 128.



e si lascia rientrare l'aria più volte alternamente, sino a che si è certi che tutto il gas del pallone sia stato sostituito da aria secca. Se P_2 è il peso dell'apparecchio così pieno di aria, il peso P_1 del volume del gas V, misurato nel pallone, sarà eguale

$$P_1 = P - P_2 + \frac{VP_2}{773 \times 0,76(1+0,00366\,t_1)}.$$

Per mezzo di questi valori si ottiene pel peso specifico D del gas

$$D = 773\,\frac{P_1}{V_1}.$$

Il numero 773 è il volume in c. c. che occuperebbe un grammo d'aria secca a 0 gradi e sotto la pressione di 760 millim., alla latitudine di 52° 36', che è quella di Berlino.

2° Un altro metodo per determinare la densità di gas con un'esattezza sufficiente, dovuto anche al Bunsen, è il seguente, il quale possiede il vantaggio di potersi impiegare anche disponendo appena di 40 a 60 c. c. di gas.

Il procedimento è basato sul fatto che i pesi specifici di due gas, che effluiscono da orificii infinitamente piccoli, praticati in lamine sottili, sono approssimativamente proporzionali ai quadrati delle durate dell'efflusso. Se *s* ed s_1 sono i pesi specifici di due gas, di cui *t* e t_1 sono le durate di efflusso, si avrà la relazione

$$\frac{s_1}{s} = \frac{t_1^2}{t^2}.$$

Prendendo per unità *s*, ossia il peso specifico di uno

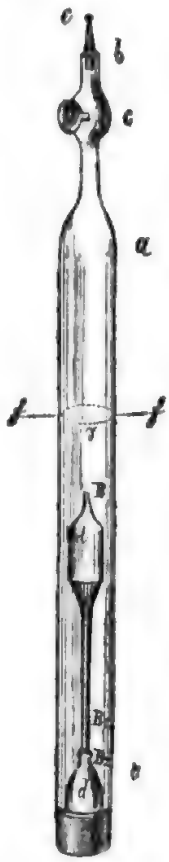
Digitized by Google

dei gas, quello del secondo sarà dato dalla formola

$$s_1 = \frac{t_1^2}{t^2}.$$

L'apparecchio che serve a queste determinazioni si compone di una campana di vetro *a a* (fig. 129) della capacità di circa 70 c. c. Su questa campana, che porta nel collo una chiavetta di vetro *c*, si trova aggiunto un pezzo smerigliato *b*, la cui estremità superiore è chiusa da una lamina sottile di platino contenente l'orificio di efflusso. Per ottenere una lamina di platino sufficientemente sottile ed un orificio quanto più si può piccolo, si opera, con un ago da cucire finissimo, un buco in una lamina di platino, si sottopone in seguito sopra un'incudine all'azione di un martello sino a che il foro, divenuto impercettibile all'occhio nudo, non sia più visibile che interponendo la lamina fra l'occhio ed una viva sorgente di luce. Si taglia in seguito la lamina in forma di un piccolo cerchietto contenente il forellino nel centro, e questo cerchietto si salda alla lampada alla parte superiore del pezzo di aggiunzione *be*.

Fig. 129.

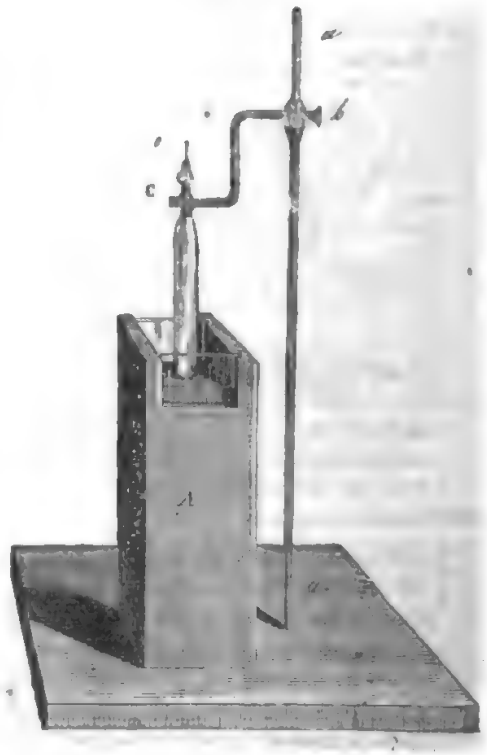


Siccome è importante che il gas sottomesso all'esperienza esca dall'apertura *e* sempre nelle stesse condizioni di pressione, si colloca nella campanella *aa* un galleggiante *dd* di vetro sottile e molto leggiero. Questo galleggiante porta in B un piccolo richiamo di vetro nero, sormontato da un bottone di vetro bianco: l'estremità inferiore del galleggiante è circondata da due fili di vetro nero B_1 e B_2 che servono egualmente come punti di richiamo.

Per determinare con questo apparecchio il peso specifico dei gas, si opera nel modo che passeremo a descrivere. Si comincia coll'introdurre il galleggiante ed il gas da esaminare nella campana *aa*, e poi s'immerge in una vasca a mercurio (fig. 129) sino a che il punto di richiamo γ sia rasente alla superficie del mercurio *ff*; in questa posizione il galleggiante è invisibile con un cannocchiale diretto sul punto γ; ma aprendo la chiavetta *c*, il gas effluisce dall'orifizio *e*, e il galleggiante si eleva successivamente nella campana; appena comparisce sul campo del cannocchiale il bottone bianco, l'osservatore è avvertito dell'approssimarsi del punto di richiamo B; l'apparizione di tale segno indica il momento dal quale deve cominciarsi a contare il tempo, cosa che si fa con un pendolo battente i mezzi secondi; la fine della misura del tempo è data dall'apparizione del punto di richiamo B_2, che segue immediatamente quello B_1. Con questa osservazione si conosce la durata dell'efflusso di una colonna di gas, la cui lunghezza contata a partire dal segno γ è data dal l'intervallo BB_2 compreso fra i due segni neri del galleggiante.

Per facilitare le operazioni, si dà all'apparecchio la disposizione indicata dalla fig. 130. La campana contenente il galleggiante è fissata sul braccio mobile *bc*, che può scorrere nell'asta *aa*. Il pezzo di legno A, che fa l'ufficio di vasca a mercurio, è munito di una cavità cilindrica centrale, destinata a ricevere la campana di vetro, per riempire la quale basta immergerla dentro il mercurio sino alla chiavetta inferiore. Quando essa è piena, si chiude la chiavetta e si solleva per riempirla del gas coi me-

Fig. 130.



Digitized by Google

todi ordinarii. La coincidenza dei punti di richiamo del galleggiante col livello del mercurio nella vasca si osserva poi coll'aiuto di un cannocchiale attraverso le lastre di vetro *hh* che formano le pareti laterali della vasca.

Per dare un'idea dell'esattezza alla quale è lecito pervenire con questo metodo, trascriveremo qui sotto i risultati ottenuti dal Bunsen per la densità di alcuni gas, così determinata in confronto a quelli calcolati dai pesi atomici.

Nome del gas	Peso specifico dato dall'esperienza	Peso specifico calcolato	Differenza
Aria	1,000	1,000	
Anidride carbonica	1,535	1,520	+0,015
1 vol. di CO + 1 vol. di CO^2	1,203	1,244	−0,041
Ossigeno	1,118	1,106	+0,012
Gas della pila	0,414	0,415	−0,001
Idrogeno	0,079	0,069	+0,010

Ecco ora una tavola che comprende la densità dei gas più importanti, e nella quale si trovano indicati i nomi degli autori a cui le osservazioni sono dovute:

Aria	1,00000	
Ossigeno	1,10359	Biot e Arago
	1,1026	Dulong e Berzelius
	1,1057	Dumas e Boussingault
	1,10563	Regnault
Azoto	0,96913	Biot e Arago
	0,976	Dulong e Berzelius
	0,972	Dumas e Boussingault
	0,97137	Regnault
Idrogeno	0,07321	Biot e Arago
	0,0687	Dulong e Berzelius
	0,0693	Dumas e Boussingault
	0,06926	Regnault
Anidride carbonica	1,51961	Biot e Arago
	1,5245	Dulong e Berzelius
	1,52901	Regnault
Ammoniaca	0,59669	Biot e Arago
Acido cloridrico	0,24740	Biot e Arago
Idrogeno protocarbonato	0,559	
Ossido di carbonio	0,9670	
Biossido di azoto	1,0390	
Idrogeno solforato	1,1912	
Protossido di azoto	1,527	
Cianogeno	1,86	
Anidride solforosa	2,2474	
Cloro	3,44	
Acido iodidrico	4,443	

Infine daremo anche qui i pesi specifici di alcuni gas condensati:

Anidride solforosa	1,4333 a 0°	Andrieff
	1,4911 a 20°,48	J. Pierre
Ammoniaca	0,6362 a 0°	Andrieff
Protossido di azoto	0,9369 a 0°	Andrieff
Anidride carbonica	0,9470 a 0°	Andrieff

Digitized by Google

Determinazione della densità dei vapori. — La densità dei vapori si definisce, come quella dei gas: è il rapporto fra volumi eguali del vapore e di aria atmosferica considerati nelle medesime condizioni di temperatura e pressione. Abbiamo già visto che questo rapporto nei gas non è costante, a cagione che, in generale, i diversi gas non seguono la stessa legge di compressione e di dilatabilità dell'aria; però la variazione della densità dei gas sta sempre in limiti ristretti, mentre, al contrario, nei vapori tale variazione di densità è grandissima per le varie temperature, e sovente ad una data temperatura la densità di un vapore può essere doppia o tripla di quello che non sia in altre condizioni. Ciò deriva dal fatto che la legge di compressibilità e di dilatazione dei vapori è molto meno regolare di quella dei gas, tranne che non si operi a temperature molto superiori a quelle in cui il vapore si liquefà.

Dietro la definizione che abbiamo data, la ricerca della densità dei vapori si riduce nel determinare il peso di un volume V del vapore, alla temperatura T e sotto una pressione H_0, e calcolare poi il peso di un eguale volume di aria nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Quest'ultimo, se V rappresenta il volume in centimetri cubici, poichè un centimetro cubico di aria pesa gr. 0,001293187 (Regnault), sarà dato da

$$p = V(0{,}001293187)\frac{H_0}{(1+0{,}00367T)760},$$

e perciò chiamando p' il peso dell'egual volume del vapore nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, la densità D del vapore sarà espressa dalla equazione:

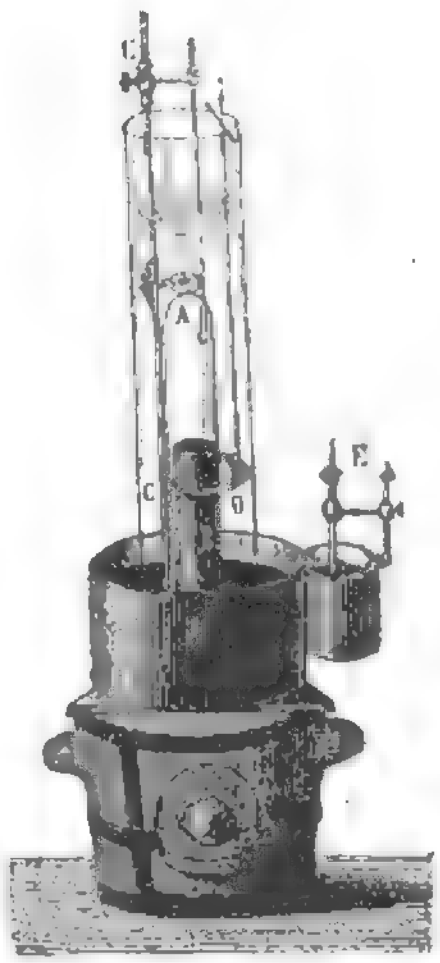
$$D = \frac{p'}{p} = \frac{p'(1+0{,}00367T)760}{V(0{,}001293187).H_0},$$

e sarà determinato quando si conosce p' peso del vapore, V volume occupato da questo peso di vapore, T temperatura ed H_0 pressione a cui l'esperienza fu fatta. Nella determinazione della densità di vapore si possono seguire due vie diverse, cioè determinare il volume V occupato da un peso conosciuto di sostanza alla temperatura T ed alla pressione H_0, o inversamente determinare il peso p di vapore che riempie un volume determinato precedentemente, in determinate condizioni di temperatura e pressione. I metodi che s'impiegano sono numerosi; noi faremo l'esposizione dei principali fra essi.

Metodo di Gay-Lussac. — Questo metodo non può applicarsi che per temperature relativamente basse. L'apparecchio consiste in una pentola di ghisa F (vedi fig. 131), la quale può collocarsi sopra un fornello, e serve di serbatoio e di sostegno di tutto l'apparecchio; dentro questa pentola può capovolgersi una lunga campana di cristallo quadrata della capacità di circa 200 c. c., la quale si tiene per mezzo di un anello che la preme superiormente, e che scorre per un'asta di ferro CC portata da un anello metallico che posa sul fondo della pentola; quest'asta porta pure un altro anello a cui si attacca il termometro. La campana graduata poi è circondata da un largo cilindro di vetro munito alla parte inferiore di un'armatura metallica allo scopo di adattarla al fondo della pentola per mezzo di un movimento di baionetta.

Per fare una determinazione con questo apparecchio si comincia dal versare mercurio nella pentola

Fig. 131.



di ghisa, e poi si riempie dello stesso liquido la campana graduata in modo da non lasciarvi nessuna bolla di aria, e si capovolge la campana sulla pentola. Dall'altra parte si pesa il liquido, di cui vuolsi determinare la densità, dentro una piccola bolla di vetro, cercando di escludere più che si può l'aria, e si fa passare questa bolla dentro la campana piena di mercurio; allora la campana si fissa per mezzo dell'anello metallico A, si mette a posto il cilindro di cristallo esterno e vi si versa tant'acqua da ricoprire la campana graduata: se vogliono farsi determinazioni superiori a 100° s'impiega invece olio. A questo punto l'apparecchio è in ordine, e può cominciarsi a riscaldare, agitando continuamente l'acqua del cilindro esterno per mezzo di un agitatore D, e si inalza la temperatura sino a che l'acqua entri in ebollizione. Già prima che sia conseguita questa

Digitized by Google

temperatura per effetto della dilatazione la bollicina si rompe, e il vapore formatosi deprime il livello del mercurio nella campana graduata. Dopo ciò non resta che da determinare la temperatura t dell'acqua che è quella del vapore, il volume occupato dal gas e la pressione a cui esso è sottoposto. Per determinare la pressione bisogna conoscere: 1° la pressione atmosferica H; 2° la differenza h dell'altezza del mercurio all'interno ed all'esterno della campana, determinazione che si deve fare per mezzo di un catetometro coll'aiuto della vite di affioramento E (vedi fig. prec.); 3° infine la temperatura del mercurio per poter calcolare la densità e la tensione di vapore dentro la campanella. Avuti questi dati, abbiamo che la pressione del gas sarà data dalla pressione atmosferica ridotta a 0° H_0 diminuita dalla differenza h_0 del livello del mercurio dentro e fuori la campanella e della forza elastica del mercurio alla temperatura t dell'esperienza. Quest'ultima è data dalla seguente Tavola:

Tavola della forza elastica del vapore del mercurio secondo il Regnault.

0	0,02
50	0,113
90	0,514
100	0,746
110	1,073
120	1,534
130	2,175
140	3,059
150	4,266
160	5,900
170	8,091
180	11,000
190	14,84
200	19,90
210	26,35
220	34,70
230	45,35
240	58,82
250	75,75
260	96,73
270	123,01
280	155,17
290	194,46
300	242,15
310	299,69
320	368,73
330	450,91
340	548,35
350	663,18
360	797,74
370	954,65
380	1139,65
390	1346,71
400	1587,96
450	3384,35
500	6420,25

In quanto al volume del gas, si legge direttamente sulla campana graduata per mezzo di un catetometro, e supponendo fatta a 0° la graduazione della campana, si corregge facilmente il volume osservato quando si conosce il coefficiente di dilatazione cubica del mercurio. Questo è $=0,0000276$ da 0 a 100°, e $=0,0000284$ fra 100 e 150°.

Tutte queste correzioni sono comprese nella seguente formola, per mezzo della quale si calcolano le densità di vapore, cioè:

$$D=\frac{P(1+0,00367.T)760}{V(1+kT)0,001293187.\left[H-h\frac{5550}{5550+T}\right]},$$

nella quale:

P rappresenta il peso della sostanza adoperata;

V volume letto sulla provetta supposta graduata a 0°;

K coefficiente di dilatazione cubica del vetro;

T temperatura del bagno;

H altezza barometrica ridotta a 0°;

h altezza della colonna di mercurio;

5550 coefficiente di dilatazione del mercurio;

0,00367 coefficiente di dilatazione dell'aria;

0,001293187 peso di un centimetro cubico di aria.

La formola precedente può anche scriversi così:

$$D=\left.\frac{P.760}{V(1+kT)0,001293187\left[H-h\frac{5550}{5550+T}\right]a}\right\},$$

nella quale a rappresenta $\frac{1}{1+0,00367T}$, ed in questo caso, per agevolare i calcoli, si può fare uso della seguente tavola, contenente già calcolati, una volta per tutte, i valori di a alle diverse temperature. Questa tavola è la seguente.

Tavola contenente i valori di $\frac{1}{1+0,00367T}$

T		T	
1	0,99634	11	0,96120
2	0,99271	12	0,95782
3	0,98911	13	0,95446
4	0,98553	14	0,95113
5	0,98198	15	0,94782
6	0,97845	16	0,94454
7	0,97495	17	0,94127
8	0,97148	18	0,93803
9	0,96803	19	0,93482
10	0,96460	20	0,93162

Digitized by Google

T		T		T		T	
21	0,92844	79	0,77523	137	0,66543	144	0,65424
22	0,92529	80	0,77304	138	0,66380	145	0,65268
23	0,92216	81	0,77085	139	0,66219	146	0,65112
24	0,91905	82	0,76867	140	0,66059	147	0,64957
25	0,91596	83	0,76651	141	0,65899	148	0,64802
26	0,91289	84	0,76436	142	0,65740	149	0,64648
27	0,90984	85	0,76222	143	0,65582	150	0,64495
28	0,90682	86	0,76010				
29	0,90381	87	0,75998				
30	0,90082	88	0,75588				
31	0,89785	89	0,75379				
32	0,89490	90	0,75171				
33	0,89197	91	0,74964				
34	0,88906	92	0,74758				
35	0,88617	93	0,74554				
36	0,88330	94	0,74351				
37	0,88044	95	0,74148				
38	0,87761	96	0,73947				
39	0,87479	97	0,73747				
40	0,87199	98	0,73548				
41	0,86921	99	0,73350				
42	0,86645	100	0,73153				
43	0,86370	101	0,72957				
44	0,86097	102	0,72762				
45	0,85829	103	0,72568				
46	0,85556	104	0,72376				
47	0,85289	105	0,72184				
48	0,85022	106	0,71993				
49	0,84758	107	0,71803				
50	0,84495	108	0,71615				
51	0,84234	109	0,71427				
52	0,83974	110	0,71240				
53	0,83716	111	0,71055				
54	0,83460	112	0,70870				
55	0,83205	113	0,70686				
56	0,82952	114	0,70503				
57	0,82700	115	0,70321				
58	0,82450	116	0,70140				
59	0,82201	117	0,69960				
60	0,81954	118	0,69781				
61	0,81708	119	0,69603				
62	0,81464	120	0,69425				
63	0,81221	121	0,69249				
64	0,80979	122	0,69073				
65	0,80740	123	0,68899				
66	0,80501	124	0,68725				
67	0,80264	125	0,68552				
68	0,80028	126	0,68380				
69	0,79794	127	0,68209				
70	0,79561	128	0,68038				
71	0,79329	129	0 67869				
72	0,79099	130	0,67700				
73	0,78870	131	0,67532				
74	0,78642	132	0,67365				
75	0,78416	133	0,67199				
76	0,78191	134	0,67034				
77	0,77967	135	0,67870				
78	0,77745	136	0,66706				

Metodo di Watts. — Nel processo ora descritto di Gay-Lussac, per la determinazione della densità di vapore, difficilmente si può operare ad una temperatura superiore a 150°, anche impiegando dell'olio a riempire il cilindro esterno di vetro, perchè già a questa temperatura il mercurio ha acquistato una tensione di vapore molto grande.

Il metodo che ora descriveremo del Watts è fondato sullo stesso principio del precedente, cioè si riduce a determinare il volume che occupa ad una certa temperatura un peso conosciuto di vapore, ma permette di operare a 300° (*Laboratory*, 1867, p. 225, e *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. IX, p. 46).

L'apparecchio consiste in un pallone della capacità di 150 a 200 c. c. con collo molto corto, al quale è saldato un tubo di vetro; questo tubo s'immerge sino al fondo del pallone e s'inalza al di sopra del collo di circa 40 millimetri, curvandosi alla sua estremità superiore. Il pallone può essere tenuto in un bagno di olio o di paraffina. Lo si riempie di mercurio sino ad un punto di richiamo segnato sul collo, vi si introduce la sostanza pesata e poi si adatta il tubo. Dopo ciò il pallone viene introdotto nel bagno, di cui la temperatura si determina facilmente; il vapore che si forma fa escire il mercurio dal tubo; il quale mercurio si raccoglie e si pesa. Per ciascun apparecchio bisogna determinare diverse costanti, cioè: 1° la quantità di mercurio contenuta nel pallone e nel tubo ad una temperatura determinata; 2° il peso del mercurio che contiene il pallone, sino al punto di richiamo, alla temperatura ordinaria. Conosciute queste costanti, si può determinare il volume del vapore per mezzo del peso del mercurio espulso. Il volume del vapore è misurato ad una pressione che supera quella atmosferica di tutta l'altezza della colonna contenuta nel tubo al di sopra del livello interno; perciò si determina preliminarmente con misure dirette l'altezza del mercurio in questo tubo per quantità variabili di mercurio restanti nel pallone, e si forma un quadro dei risultati da consultare nei singoli casi. Sia p il peso della sostanza, T la temperatura corretta del bagno, H l'altezza barometrica, P' il peso del mercurio uscito dall'apparecchio, V il volume del pallone a 0° e P il

Digitized by Google

peso del mercurio che contiene il pallone fino al contrassegno: il pallone, al momento della determinazione, contiene un peso di mercurio dato da P — P'. Sia inoltre h l'altezza del mercurio nel tubo data dalla Tavola, ed h' la tensione del vapore del mercurio alla temperatura T dell'esperienza, allora la densità di vapore si calcolerà colla formola:

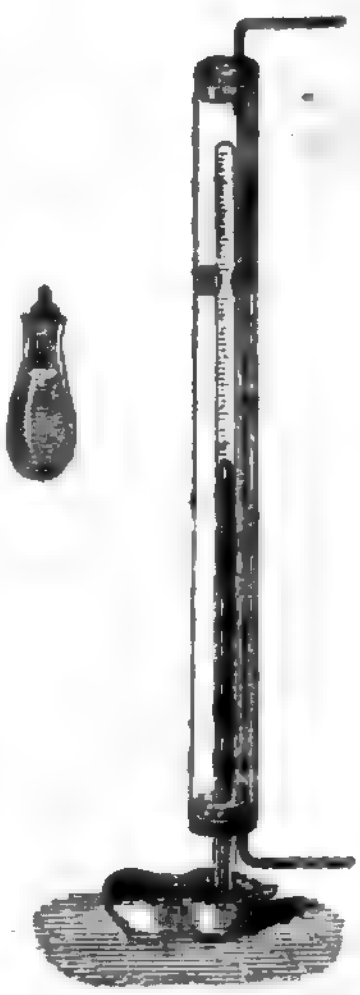
$$D = \frac{p \times 760(1 + T.0,00367}{\left[V(1 + T.0,00025) - \frac{P - P'}{13,59}(1 + T.0,00018)\right] \times \left[H + \frac{h}{1 + T.0,00018} h'\right] \times 0,0012932.}$$

Metodo di Regnault. — Regnault per la determinazione della densità di vapore fa uso dello stesso apparecchio precedentemente descritto per la densità dei gas. Si riempie di liquido quasi esattamente una bollicina di vetro, si chiude alla lampada e se ne determina il peso. S'introduce la bollicina nel tubo AB (vedi la fig. 125) e si monta l'apparecchio; si dissecca il tubo AB facendo il vuoto e facendo rientrare aria secca, come si è precedentemente detto; poi si mette in comunicazione il tubo AB con quello CD per una disposizione conveniente della chiavetta R, e continuando a fare il vuoto, si riempie completamente di mercurio il tubo AB e si chiude la chiavetta r. Allora si comincia a riscaldare l'acqua del bagno; la bolla si rompe per la dilatazione, ed il vapore deprimerà il livello del mercurio nel tubo AB. Portando l'acqua alle diverse temperature, ed operando come è stato descritto pei gas, si determina il volume occupato dal gas alle diverse pressioni e temperature.

Metodo di Hoffmann. — Questo metodo è analogo a quello di Gay-Lussac, ma presenta su di esso molti vantaggi perchè dà modo di determinare la densità del vapore dei corpi bollenti a temperature molto elevate, ed è inoltre di una facilissima pratica. L'apparecchio consiste in un tubo lungo circa un metro e largo da 15 a 20 centim. (vedi la fig. 132), chiuso superiormente e calibrato, il quale si riempie accuratamente di mercurio e si capovolge sopra una vaschetta contenente lo stesso liquido; si ha così alla parte inferiore del tubo un vuoto torricelliano da 20 a 30 centimetri. La parte superiore di questo tubo barometrico è circondata da un altro tubo più largo del diametro di 30 a 40 millim. e dell'altezza di 80 a 90 centim., il quale è congiunto al tubo barometrico per mezzo di un turacciolo di sughero, attraversato da un secondo foro per dare passaggio ad un tubo adduttore di vapor d'acqua o di altra sostanza che deve servire a riscaldare il tubo a temperatura determinata; il vapore che serve a produrre questo riscaldamento è poi condensato in un apposito refrigerante. La manovra di questo apparecchio è semplicissima; dopo avere disposto il tubo barometrico, vi si fa passare la sostanza pesata in una piccola boccetta, chiusa da turacciolo smerigliato, la quale si apre sovente appena perviene alla sommità della colonna mercurica pel solo effetto della differenza di pressione; poi si scalda il tubo, secondo la natura della sostanza su cui si opera, per mezzo di una corrente di vapore d'acqua, di alcole amilico (bollente a 132°) o di anilina (punto di ebollizione 185° circa) o di altra sostanza qualsia, e si misura finalmente il volume occupato dal vapore. La temperatura del vapore sarà data dal punto di ebollizione del liquido adoperato, la sua pressione sarà eguale a quella atmosferica diminuita dall'altezza della colonna del mercurio dentro il tubo. Le operazioni per calcolare la densità con questi dati sono poi le stesse che col metodo di Gay-Lussac.

Con questo processo, poichè si opera sotto pressioni molto basse, si possono determinare le densità di vapore a temperature anche inferiori a quella della ebollizione del liquido, o almeno non è necessario di operare a temperature più elevate di quelle a cui i liquidi bollono, come è richiesto dagli altri metodi per avere risultati esatti.

Fig. 132.



Secondo Schröder (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. IV, 472) coll'apparecchio di Hoffmann, scaldando col vapor d'acqua, si possono determinare le densità di vapore dei corpi bollenti sino a 182°, e scaldando col vapor d'anilina dei corpi che bollono fino a 270°, come la cumarina.

Wichelhaus ha pubblicato (op. cit., III, p. 166) una modificazione molto comoda dell'apparecchio di Hofmann ora descritto.

Metodo di Dumas. — Un altro metodo per la

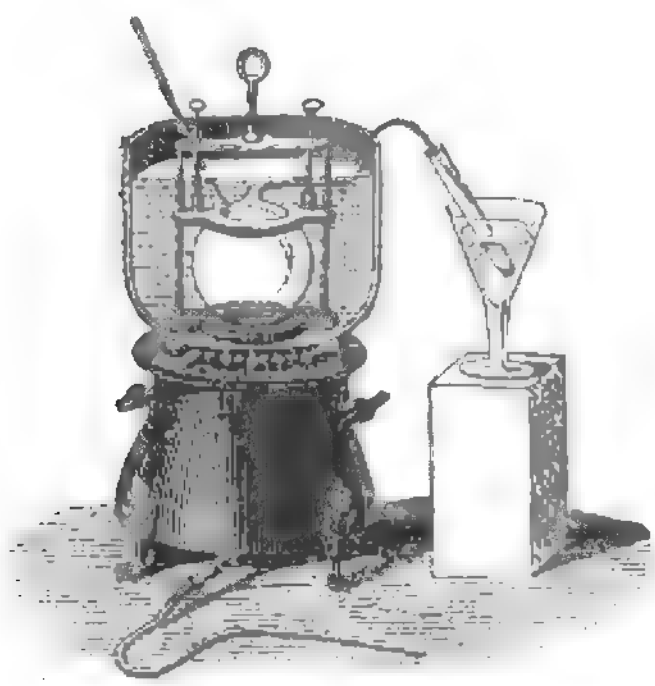
Digitized by Google

determinazione della densità di vapore, che è stato molto usato dai chimici, è quello di Dumas.

Tutti i metodi precedenti si riducono a misurare il volume o spazio occupato in determinate condizioni di temperatura e pressione dal vapore di un peso dato di sostanza; in quello di Dumas invece si determina il peso del vapore che ad una data temperatura e ad una data pressione riempie uno spazio determinato.

Si prende un pallone di vetro a pareti sottili, della capacità di 300 a 500 c. c., e dopo averne affilato il collo in modo da dargli la forma rappresentata nella fig. 133, si pulisce ed asciuga bene e si pesa esattamente; in seguito vi si introduce una ventina di centimetri cubici della sostanza da esaminare, poi lo si fissa ad un sostegno metallico tenendolo tra due anelli, e s'immerge dentro una pentola di ghisa, nella quale è contenuto olio, paraffina o lega d'Arcet, secondo i casi. Si scalda gradatamente il bagno sino a portarlo ad una temperatura che superi da 40 a 50° quella di ebollizione del liquido, e, a questo punto, regolando convenientemente il fuoco in modo da mantenere la temperatura del bagno stazionaria per un certo tempo, si fonde per mezzo di un cannello l'estremità affilata del pallone, notando nello stesso la pressione atmosferica e la temperatura del bagno, sia con un termometro ad aria di Regnault, sia con un termometro a mercurio.

Fig. 133.



Nel caso in cui si adoperi quest'ultimo, allora si fa uso della seguente Tavola, costruita da Regnault per vedere la temperatura, direttamente segnata dal termometro, a qual grado corrisponde del termometro ad aria, giacchè nei calcoli bisogna sempre far uso delle temperature date dal termometro ad aria.

Tavola delle temperature simultaneamente segnate

dal termometro a mercurio, di vetro ordinario	dal termometro a mercurio, di cristallo	dal termometro ad aria
100°	100°	100°
109, 98	110, 05	110
119, 95	120, 12	120
129, 91	130, 20	130
139, 85	140, 29	140
149, 80	150, 40	150
159, 74	160, 52	160
169, 68	170, 65	170
179, 63	180, 80	180
189, 65	191, 01	190
199, 70	201, 25	200
209, 75	211, 53	210
219, 80	221, 82	220
229, 85	232, 16	230
239, 90	242, 55	240
250, 05	253, 00	250
260, 20	263, 44	260
270, 38	273, 90	270
280, 52	284, 48	280
290, 80	295, 10	290
301, 08	305, 72	300
311, 45	316, 45	310
321, 80	327, 25	320
332, 40	338, 22	330
342, 00	349, 30	340
354, 00	360, 50	350

Dopo ciò si lascia raffreddare il pallone; si pulisce bene esternamente e si ripesa; si avrà un aumento o una diminuzione sul peso del pallone pieno di aria, secondo la maggiore o minore densità del vapore. Giunti a questo punto, per avere tutti i dati necessarii al calcolo della densità del vapore, non resta che da determinare il volume del pallone ed il volume occupato dal vapore nel momento della chiusura, il quale sovente, quando l'operazione è stata ben condotta, è uguale al volume stesso del pallone alla temperatura della chiusura, ma alle volte può essere minore qualora rimanga un poco di aria dentro il pallone.

Per determinare il volume del pallone dopo di averlo pesato, se ne rompe la punta dentro il mercurio, e siccome nell'interno del pallone per la condensazione del vapore si è fatto il vuoto, la pressione atmosferica farà salire il mercurio ed il pallone sarà completamente riempito, o al più rimarrà qualche bolla d'aria. In quest'ultimo caso si fa passare il gas che resta dentro una campanella graduata e se ne misura esattamente il volume, tenendo conto della temperatura e pressione a cui questa misura vien

Digitized by Google

fatta. Dopo ciò nel pallone non resta, oltre al mercurio, che una goccia del liquido sul quale si opera, la quale si toglie facilmente facendola salire nel collo del pallone ed aspirandola con una pipetta; si finisce quindi di riempire esattamente il pallone con mercurio, e poi si determina il volume di questo versandolo in una provetta graduata, e si avrà così il volume del pallone alla temperatura dell'ambiente.

Compiute tutte queste determinazioni, non rimane che da fare i calcoli relativi per venire alla cognizione esatta del volume occupato, alla temperatura e alla pressione della chiusura del pallone, dal peso di vapore rimasto dentro il pallone, per poi dividere questo numero pel peso di un egual volume di aria nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, ed avere così la densità.

Sia V il volume del mercurio che riempie il pallone alla temperatura t dell'ambiente, e supponiamo che non sia rimasta nessuna bolla di aria dentro il pallone; allora essendo T la temperatura della chiusura del pallone e rappresentando con k il coefficiente medio di dilatazione del vetro, il volume del pallone alla temperatura dell'esperienza sarà dato da

$$V' = V(1 + kT).$$

Il valore di k è stato trovato da Regnault per il vetro ordinario di Parigi

tra 0 e 100°	= 0,0000276
» e 150°	= 0,0000284
» e 200°	= 0,0000291
» e 250°	= 0,0000298
» e 300°	= 0,0000306

Il peso P' di un volume di aria eguale al volume del vapore occupato alla temperatura T ed alla pressione H sarà nelle stesse condizioni di temperatura e pressione espresso dalla formola

$$P = \frac{0{,}001293187 \times V(1 + kT) \times H_0}{(1 + 0{,}00367T) \times 760}.$$

Onde se chiamiamo p il peso del vapore rimasto nel pallone, e rappresentiamo con D la densità cercata, quest'ultima sarà espressa da

$$D = \frac{p(1 + 0{,}00367T).760}{0{,}001293187 \times V(1 + kT) \times H_0}.$$

Nel caso poi in cui sia rimasta nel pallone una bolla d'aria, allora i calcoli precedenti debbono subire una piccola modificazione; sia infatti v il volume dell'aria rimasta, misurato alla temperatura t ed alla pressione h; quest'aria alla temperatura T ed alla pressione H dell'esperienza occuperà un volume v' dato dall'equazione

$$v' = v.\frac{1 + 0{,}00367\,T}{(1 + 0{,}00367\,t}.\frac{h_0}{H_0}$$

che bisogna sottrarre nei calcoli precedenti dal volume occupato dal vapore nel pallone, il quale sarà allora

$$V' = V(1 + kT) - v'.$$

Ed il peso di un egual volume di aria diverrà quindi

$$P = \frac{0{,}0001293187 \times \{V(1 + kT) - v'\} \times H_0}{(1 + 0{,}00367T).\ 760}$$

onde la densità di vapore sarà espressa da

$$D = \frac{p(1 + 0{,}00367\,T)\ 760}{0{,}0001293187 \times \{V(1 + kT) - v'\} \times H_0},$$

continuando a rappresentare con p il peso del vapore rimasto nel pallone. Esaminiamo ora come si perviene all'esatta cognizione di questo peso del vapore.

Noi abbiamo prima pesato alla temperatura θ ed alla pressione π dell'ambiente, che consideriamo invariabili, il pallone pieno d'aria atmosferica, della quale vogliamo rappresentare con f la forza elastica del vapor d'acqua in essa contenuto; poscia lo abbiamo pesato pieno di vapore, ed abbiamo ottenuto, come generalmente suole avverarsi, un aumento di peso che scriveremo con P', il quale non rappresenta la differenza fra questo peso p ed il peso p_1 occupato dal volume d'aria che riempiva il pallone nelle condizioni cennate dalla prima pesata; essendo V il volume del pallone, avremo perciò

$$p_1 = \frac{0{,}001293187 \times V \times (-\pi \frac{1}{8} f)}{(1 + 0{,}00367\,\theta)760}.$$

E quindi il peso p del vapore sarà dato da

$$p = P' + p_1.$$

Nel caso però in cui nell'esperienza non sia stata espulsa tutta l'aria, ma ne rimanga ancora un volume, misurato nella condizione di temperatura e pressione normali, che abbiamo rappresentato con v, allora dal peso precedente bisogna sottrarre il peso p_2 di questa piccola quantità d'aria, il quale è dato da

$$p_2 = \frac{0{,}001293187 \times v \times \pi}{(1 + 0{,}00367.\ \theta)760},$$

ed il peso del vapore si ridurrà finalmente

$$p = P' + p_1 - p_2$$

e questo è il valore che bisogna sostituire nelle formole precedenti per la determinazione della densità di vapore.

Nel metodo che ora abbiamo finito di descrivere del Dumas per la determinazione delle densità di vapore bisogna aver cura, a preferenza che col metodo di Gay-Lussac, di impiegare sostanze della cui purezza si è certi, perchè in questo solo caso possono ottenersi dei risultati esatti. Di fatto, se nel processo di Gay-Lussac la sostanza che si adopera

Digitized by Google

è mischiata con una piccola quantità di un prodotto di una diversa densità, l'influenza sul risultato sarà proporzionale alla quantità del corpo estraneo; mentre nel processo di Dumas, nel quale bisogna impiegare molta sostanza, della quale la più gran parte viene espulsa durante il riscaldamento allo stato di vapore, può sovente accadere che tutta la quantità del corpo estraneo rimanga alla fine nel pallone e sia perciò causa dei risultati di errori non sempre trascurabili.

Per agevolare i calcoli delle densità di vapore determinate col metodo di Dumas, il signor I. T. Brown ha calcolato alune tavole contenenti i valori dell'espressione $\frac{0,0012932}{760(1+0,00367)\,T}$ per le diverse temperature; queste tavole contengono i valori di mezzo grado in mezzo grado da —20 a +350°, ed inoltre le differenze dei valori successivi per calcolare i valori frazionarii.

T	$\frac{0,0012932}{760(1+0,00367\,T)}$	Diff.
—20°	0,00000183636	363
—19, 5	183273	361
—19	182912	360
—18, 5	182552	359
—18	182193	357
—17, 5	181836	356
—17	181480	355
—16, 5	181125	353
—16	180772	351
—15, 5	180421	351
—15	180070	349
—14, 5	179721	347
—14	179374	347
—13, 5	179027	345
—13	178682	343
—12, 5	178339	343
—12	177996	341
—11, 5	177655	339
—11	177316	339
—10, 5	176977	337
—10	176640	336
— 9, 5	176304	334
— 9	175970	334
— 8, 5	175636	332
— 8	175304	330
— 7, 5	174974	330
— 7	174644	328
— 6, 5	174316	327
— 6	173989	326
— 5, 5	173663	325
— 5	173338	323
— 4, 5	173015	322
— 4	172693	321
— 3, 5	172372	320
— 3	172052	319
— 2, 5	0,00000171733	317
— 2	171416	317
— 1, 5	171099	315
— 1	170784	314
— 0, 5	170470	313
— 0	170157	311
+ 0, 5	169846	311
1, 0	169535	309
1, 5	169226	308
2, 0	168918	308
2, 5	168610	306
3	168304	305
3, 5	167999	303
4	167696	303
4, 5	167393	302
5	167091	300
5, 5	166791	300
6	166491	298
6, 5	166193	297
7	165896	297
7, 5	165599	295
8	165304	294
8, 5	165010	293
9	164717	292
9, 5	164425	291
10	164134	290
10, 5	163844	289
11	163555	288
11, 5	163267	287
12	162980	286
12, 5	162694	285
13	162409	284
13, 5	162125	283
14	161842	282
14, 5	161560	281
15	161279	280
15, 5	160999	279
16	160720	278
16, 5	160442	277
17	160165	276
17, 5	159889	276
18	159613	274
18, 5	159339	273
19	159066	273
19, 5	158793	271
20	158522	271
20, 5	158251	269
21	157982	269
21, 5	157713	268
22	157445	267
22, 5	157178	266
23	156912	265
23, 5	156642	264
24	156383	263
24, 5	156120	263
25	155857	261
25, 5	155596	261
26	155335	260

Digitized by Google

T	$\frac{0,0012932}{750(1+0,00367\,T)}$	Diff.	T	$\frac{0,0012932}{760(1+0,00367\,T)}$	Diff.
26, 5	0,00000155075	258	61	0,00000139032	416
27	154817	258	62	138616	413
27, 5	154559	258	63	138203	410
28	154301	256	64	137793	409
28, 5	154045	255	65	137384	406
29	153790	255	66	136978	403
29, 5	153535	254	67	136575	401
30	153281	253	68	136174	399
30, 5	153028	252	69	135775	396
31	152776	251	70	135379	395
31, 5	152525	251	71	134984	391
32	152274	249	72	134593	390
32, 5	152025	249	73	134203	387
33	151776	248	74	133816	385
33, 5	151528	247	75	133431	383
34	151281	247	76	133048	381
34, 5	151036	245	77	132667	379
35	150789	245	78	132288	376
35, 5	150544	244	79	131912	374
36	150300	243	80	131538	372
36, 5	150057	243	81	131166	370
37	149814	542	82	130796	368
37, 5	149572	240	83	130428	366
38	149332	241	84	130062	364
38, 5	149091	239	85	129698	362
39	148852	238	86	129336	360
39, 5	148614	238	87	128976	357
40	148376	237	88	128619	356
40, 5	148139	237	89	128263	354
41	147902	235	90	127909	352
41, 5	147667	235	91	127577	350
42	147432	234	92	127207	348
42, 5	147198	233	93	126859	346
43	146965	233	94	126513	344
43, 5	146732	232	95	126169	343
44	146500	231	96	125826	340
44, 5	146269	230	97	125486	339
45	146039	230	98	125147	337
45, 5	145809	229	99	124810	335
46	145580	228	100	124475	333
46, 5	145352	227	101	124142	332
47	145125	227	102	123810	330
47, 5	144898	226	103	123480	328
48	144672	225	104	123152	326
48, 5	144447	225	105	122826	324
49	144222	224	106	122502	323
49, 5	143998	223	107	122179	321
50	143775		108	121858	320
51	143330	442	109	121538	318
52	142882	439	110	121220	316
53	142449	436	111	120904	314
54	142013	434	112	120590	314
55	141579	431	113	120277	311
56	141148	428	114	119966	310
57	140720	426	115	119655	308
58	140294	423	116	119348	306
59	139871	421	117	119042	305
60	139450	418	118	118737	303

Digitized by Google

T	$\frac{0,0012932}{760(1+0,00367\,T)}$	Diff.	T	$\frac{0,0012932}{760(1+0,00367\,T)}$	Diff.
119	0,00000118434	302	177	0,00000103151	229
120	118132	300	178	102922	228
121	117832	299	179	102694	227
122	117533	297	180	102467	226
123	117236	296	181	102241	225
124	116940	294	182	102016	224
125	116646	293	183	101792	223
126	116353	291	184	101569	222
127	116062	290	185	101347	221
128	115772	288	186	101126	220
129	115484	287	187	100906	219
130	115197	286	188	100687	218
131	114911	284	189	100469	217
132	114627	283	190	100252	217
133	114344	281	191	100035	215
134	114063	280	192	0,00000099820	215
135	113783	278	193	99605	213
136	113505	278	194	99392	213
137	113227	275	195	99179	211
138	112952	275	196	98968	211
139	112677	273	197	98757	210
140	112404	272	198	98547	209
141	112132	270	199	98338	208
142	111862	270	200	98130	207
143	111592	268	201	97923	207
144	111324	266	202	97714	205
145	111058	266	203	97511	205
146	110792	264	204	97306	204
147	110528	263	205	97102	203
148	110265	261	206	96899	202
149	110004	261	207	96697	201
150	109743	259	208	96496	201
151	109484	258	209	96295	199
152	109226	256	210	96096	199
153	108970	256	211	95897	198
154	108714	254	212	95699	197
155	108460	253	213	95502	196
156	108207	252	214	95306	196
157	107955	251	215	95110	194
158	107704	250	216	94916	194
159	107454	248	217	94722	193
160	107206	247	218	94529	193
161	106959	247	219	94336	191
162	106712	245	220	94145	191
163	106467	244	221	93954	190
164	106223	242	222	93764	190
165	105981	242	223	93574	188
166	105739	240	224	93386	188
167	105499	240	225	93198	187
168	105259	239	226	93011	186
169	105020	237	227	92825	185
170	104783	236	228	92640	185
171	104547	236	229	92445	184
172	104311	234	230	92271	183
173	104077	233	231	92088	183
174	103844	232	232	91905	182
175	103612	231	233	91723	181
176	103381	230	234	91542	180

Digitized by Google

T	$\frac{0,0012932}{760(1+0,00367\,T)}$	Diff.	T	$\frac{0.0012932}{760(1+0,00367\,T}$	Diff.
235	0,00000091362	180	293	0,00000081991	145
236	91182	179	294	81846	144
237	91003	178	295	81702	144
238	90825	178	296	81558	143
239	90647	176	297	81415	143
240	90471	177	298	81272	142
241	90294	175	299	81130	141
242	90119	175	300	80989	142
243	89944	174	301	80847	140
244	89770	174	302	80707	141
245	89596	172	303	80566	139
246	89424	173	304	80427	140
247	89251	171	305	80287	158
248	89080	171	306	80149	139
249	88909	170	307	80010	138
250	88739	170	308	79872	137
251	88569	169	309	79735	137
252	88400	168	310	79598	136
253	88232	167	311	79462	136
254	88065	167	312	79326	136
255	87898	167	313	79190	136
256	87733	165	314	79055	134
257	87566	165	315	78921	134
258	87401	165	316	78787	134
259	87236	164	317	78653	133
260	87072	163	318	78520	133
261	86909	162	319	78387	132
262	86747	162	320	78255	132
263	86585	162	321	78123	132
264	86423	161	322	77991	131
265	86262	160	323	77860	130
266	86102	159	324	77730	130
267	85943	159	325	77600	130
268	85784	159	326	77470	129
269	85625	158	327	77341	129
270	85467	157	328	77212	128
271	85310	157	329	77084	128
272	85153	156	330	76956	128
273	84997	155	331	76828	127
274	84842	155	332	76701	127
275	84687	155	333	76574	126
276	84532	153	334	76448	126
277	84379	154	335	76322	125
278	84225	152	336	76197	125
279	84073	153	337	76072	125
280	83920	151	338	75947	124
281	83769	151	339	75825	124
282	83618	151	340	75699	123
283	83467	150	341	75576	123
284	83317	149	342	75453	123
285	83168	149	343	75330	122
286	83019	149	344	75208	122
287	82870	148	345	75086	121
288	82722	147	346	74961	121
289	82575	147	347	74844	121
290	82428	146	348	74723	120
291	82282	146	349	74603	120
292	82136	145	350	74483	

Digitized by Google

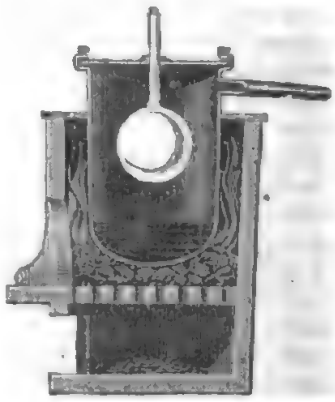
Metodo di H. Sainte-Claire Deville e L. Troost. — Tutti i metodi per la determinazione delle densità di vapore che abbiamo precedentemente descritti sono difficilmente applicabili per temperature superiori ai 300°; epperò il loro uso può estendersi per tutte le sostanze organiche principalmente, delle quali è raro trovare che assumano lo stato di vapore a temperature superiori a 300°. Ma nei composti della chimica minerale il loro impiego è molto limitato, essendo che in questo campo, al contrario, sono pochi quei composti che bollono a temperature inferiori ai 300°; anzi la più gran parte dei corpi minerali volatili hanno situato il punto di ebollizione a temperature altissime. Pur tuttavia le quistioni sulle teorie chimiche che in questi ultimi anni si sono agitate, hanno richiesto la cognizione della densità di vapore dei metalli e dei loro composti, e perciò molti distinti scienziati si sono occupati nel ricercare metodi per tale determinazione a temperature elevate, che noi accenneremo sommariamente, limitandoci solo a sviluppare un poco completamente quello di Deville e Troost (*Annales de Chimie et de Physique*, terza serie, t. LVIII, p. 257), che possiede le maggiori garanzie di esattezza.

Questi chimici hanno prima di ogni altro cercato i mezzi di procurarsi uno spazio di una grandezza sufficiente, mantenuto per un tempo molto lungo ad una temperatura invariabile; tale condizione essendo indispensabile per essere sicuri che un vaso poco conduttore del calore si metta in equilibrio di temperatura coll'atmosfera ambiente. Per le temperature fra 350 e 440° fanno uso dei vapori che si svolgono dal mercurio o dal solfo in ebollizione, per i quali hanno trovato che la temperatura è tanto costante come quella del vapore che si svolge dall'acqua bollente; per temperature più alte può impiegarsi il cloruro di zinco, che bolle fra 700 e 750°; e per temperature più alte ancora, il cadmio e lo zinco, che, dietro le esperienze degli autori, bollono, il primo a 860°, il secondo a 1040°; i quali due corpi sono di un uso molto comodo, perchè danno una temperatura perfettamente costante e permettono l'impiego di apparecchi di ghisa; inoltre, prendendo le necessarie precauzioni, si conservano molto bene senza perdite, e può impiegarsi una stessa quantità per un numero indeterminato di esperienze.

L'apparecchio impiegato da Deville e Troost per tali determinazioni (fig. 134) si compone di un cilindro di ferro o di ghisa alto 22 centimetri e largo 12, chiuso inferiormente e coperto alla parte superiore di una lamina di ferro grossa da 3 a 4 millimetri, che si adatta per mezzo di viti e porta un buco nel centro per dar passaggio al collo del pallone (di vetro o porcellana) contenente la sostanza in esame; questo recipiente cilindrico, al quale gli autori hanno dato il nome di *cucurbita*, può benissimo ottenersi tagliando superiormente una bottiglia di ferro di quelle che servono per il mercurio. Alla parte superiore della cucurbita si trova un tubo che serve per condensare e raccogliere i vapori della sostanza che s'impiega per riscaldare il pallone.

In quanto al modo di riscaldamento, nel caso in cui la determinazione deve farsi nel vapore di mercurio, può impiegarsi una grande lampada a gas, facendo in modo che la fiamma circondi il cilindro sino alla metà della sua altezza; dentro l'apparecchio si collocano 4 o 5 chilogr. di mercurio, e per ogni operazione se ne distillano 2 chilogr. Per il vapore di solfo si scalda con carbone in un fornello di forma ordinaria come quello rappresentato dalla figura, e s'impiegano da 500 a 600 grammi per ciascuna operazione. Quando si fa uso del cadmio, il fornello deve essere molto alto e spazioso

Fig. 134.



in modo da coprire tutta la cucurbita, e deve perciò avere un buco per dar passaggio al tubo che serve a condensare i vapori, il quale alla sua volta deve essere riscaldato con una griglia di analisi organica per impedire che si ostruisca per la condensazione del metallo: si mettono nell'apparecchio da 2 a 3 chilogr. di cadmio, e ogni volta se ne distilla da 300 a 400 grammi.

Infine, i fornelli destinati a scaldare la cucurbita a zinco devono essere molto più ampii di quelli destinati a scaldare il cadmio, e deve per lo meno esservi una distanza di 10 centimetri fra le pareti del fornello e quelle della cucurbita. Nel caso in cui si adopera lo zinco, è inoltre conveniente di ricoprire la parete interiore della cucurbita con un luto formato con terra argillosa e pelo di vacca, per impedire che venga distrutta dallo zinco.

Digitized by Google

I vasi che si usano per queste determinazioni di densità di vapore sono di vetro quando si opera nei vapori di mercurio o di solfo, giacchè il vetro a queste temperature resiste benissimo, e presenta il vantaggio di avere il coefficiente di dilatazione conosciuto bene: ma quando si opera nei vapori di cadmio o di zinco bisogna ricorrere a vasi di porcellana. I vasi di porcellana adoperati per ciò hanno la forma dei palloni ordinarii dei laboratorii; essi hanno la capacità di 280 a 300 c. c.; il loro collo è lungo più di 10 centim. e del diametro interno di 4 millim.; questi palloni possono chiudersi quasi esattamente con un piccolo cono di porcellana, che deve solamente essere posato sopra il pallone durante l'esperienza, per non impedire la libera uscita del vapore.

Il modo di operare è semplicissimo. Si tura il pallone (di vetro o di porcellana) con un pallone simile chiuso a lampada; poi lo s'introduce nella cucurbita facendolo passare sopra una piccola griglia, che si trova sostenuta a 10 centim. dal fondo, in modo che il collo non esca fuori per più di 1 o 2 centim. dal foro praticato nel coperchio della cucurbita. Si scalda quindi gradualmente curando di tenere presso l'estremità del pallone alcuni carboni acciò stia calda anche questa parte; dopo cominciata l'ebollizione del metallo, si fa continuare la distillazione per venti minuti almeno, e poi si chiude il pallone con un cannello ordinario, se è di vetro, o con un cannello a gas tonante, se è di porcellana, nel qual caso si fonde sull'apertura del pallone il piccolo cono di porcellana. Dopo ciò, si toglie il pallone dalla cucurbita e si asciuga se viene dal mercurio, si lava con solfuro di carbonio se si è operato nel solfo, o si immerge nell'acido cloridrico nel caso del cadmio e dello zinco. Infine, quando è ben pulito, si pesa.

Per determinare poi il volume del pallone, se ne immerge la punta sotto l'acqua bollita o il mercurio, e la si rompe con una tenaglietta; quindi si pesa col liquido penetrato; in seguito, con un piccolo imbuto affilato si termina di riempire col liquido il pallone e si ripesa; con ciò si ha il volume del pallone ed il volume dell'aria rimasta, e se si conosce la pressione e la temperatura, si hanno tutti i dati per calcolare la densità di vapore.

In questi calcoli le temperature da adottarsi sono:

per il mercurio	350°
per il solfo	440°
per il cadmio	860°
per lo zinco	1040°.

Per il coefficiente di dilatazione della porcellana Deville e Troost hanno trovato fra 0° e il punto di ebollizione del cadmio 0,0000108.

Altri metodi per la determinazione delle densità di vapore ad alta temperatura. — Regnault (*Annales de Chimie et de Physique*, terza serie, t. LXIII, p. 53), per la determinazione delle densità di vapore dei corpi che bollono ad alta temperatura, aveva descritto il seguente apparecchio:

Due fiaschi A e B (fig. 135) fusi in ghisa nella stessa massa, sono terminati da tubulature tornite che possono chiudersi posandovi delle palle pesanti. Si determinano esattamente le capacità V e V' di questi due fiaschi, pesando l'acqua che li riempie. Si versa mercurio nel fiasco A e si colloca in quello B la sostanza di cui vuolsi determinare la densità del vapore. Disposto così l'apparecchio, lo si colloca in una muffola scaldata ad alta temperatura. Le sostanze non tardano allora ad entrare in ebollizione, scacciano l'aria e si sviluppano dalle tubulature imperfettamente chiuse dalle palle. Quando l'apparecchio si è posto in equilibrio di temperatura colla muffola, si toglie dal fornello, e dopo il raffreddamento si determinano coll'analisi le quantità di sostanza e di mercurio rimaste nei fiaschi A e B.

Fig. 135.

Siano P il peso del mercurio; P' quello della sostanza; δ la densità del mercurio, rapporto all'aria nelle stesse condizioni di temperatura e pressione che dominavano nella muffola quando si ritirò l'apparecchio: allora la densità di vapore nelle stesse condizioni sarà

$$x = \delta \frac{P'}{P}.$$

La seguente altra disposizione è pure dovuta a Regnault:

Si prendono tre tubi di ferro martellato, chiusi da una estremità e simili a canne di fucile; hanno la lunghezza di mezzo metro e il diametro interno di due centim. La fig. 136 rappresenta la sezione longitudinale di uno di questi tubi; la parte A B è lunga mezzo metro. Sopra due di questi tubi si avvita un'appendice di ferro A C dello stesso diametro, e su questo secondo tubo se ne avvita uno più stretto C D. Sul terzo dei tubi, che è destinato a servire da termometro a gas, si avvita un solo tubo di ferro quasi capillare B' C' (fig. 137), terminato da chiavetta. Questi tre tubi di dimensioni perfettamente simili sono chiusi tutti tre dentro un cilindro di rame o di lamiera di ferro, e si può girare continuamente per mezzo di un'asta orizzontale che lo attraversa, ed attorno alla quale i tre tubi sono simmetricamente disposti.

Per fare un'esperienza con questo apparecchio, si comincia dall'introdurre la sostanza dei due tubi simili a quello A B (fig. 136); poi si espelle l'aria dai tre tubi con una corrente d'idrogeno puro e secco che si fa arrivare per mezzo di un tubo capillare di argento, che s'introduce dal tubo C D e giunge sino al fondo A. Quando i tre tubi sono pieni d'idrogeno, si scalda tutto il sistema con un fornello a gas; la sostanza si riduce in vapore e la quantità eccedente viene a condensarsi nella parte B C, che non è contenuta dentro il cilindro scaldato. Quando poi si giudica che l'esperienza è terminata, si chiude

Fig. 136.

Fig. 137.

la chiavetta del termometro a gas e si toglie il fuoco. La temperatura si calcola coi metodi ordinarii determinando l'idrogeno rimasto dentro il tubo che serviva da termometro; la quantità del vapore, dosando con metodi chimici la sostanza rimasta dentro il tubo A B, in modo che per conoscere la densità del vapore non resta che a sapere il volume interno dei tubi di ferro, il quale si determina avanti di cominciare l'esperienza.

Non ci resta ora finalmente che a far seguire una tavola delle densità di vapore di alcuni fra i più importanti corpi organici e minerali.

Bromo	5,54	
Iodio	8,716	Dumas.
	8,70	a 440° e 860° Deville e Troost.
Solfo	6,617	a circa 500° Dumas
	2,23	a 860° Deville e Troost.
	2,23	a 1040° id. id.
Selenio	7,67	a 860° id. id.
	6,375	a 1040° id. id.
Fosforo	4,420	Dumas.
	4,5	a 1040° Deville e Troost.
Protocloruro di fosforo	4,875	Dumas.
Ossicloruro di fosforo	5,3	
Arsenico	10,6	
Cloruro d'arsenico	6,300	
Ioduro di arsenico	16,1	
Arsentrietile	5,61	
Arsenbimetile (cacodile)	7,1	
Cloruro di carbonio	5,415	
Solfuro di carbonio	2,645	
Cloruro di silicio	5,939	
Silicio-etile	5,13	
Fluoruro di silicio	3,600	
Silicato tetraetilico	7,325	
Percloruro di stagno	9,199	
Stagno-tetraetile	8,021	
Stagno-dietile-dimetile	6,838	
Cloruro di stagno-trietile	8,430	
Bromuro di stagno-trietile	9,924	
Ioduro di stagno-trimetile	10,32	
Dicloruro di stagno-dietile	8,710	
Dibromuro di stagno-dietile	11,64	

by Google

Cloruro di zirconio	8,15	a 440° Deville e Troost.
Cloruro di titanio	6,836	
Cloruro di boro	3,942	
Bromuro di boro	8,78	
Fluoruro di boro	2,3694	
Boro-trietile	3,4006	
Boro-trimetile	1,9314	
Borato trimetilico	3,59	
Borato trietilico	5,14	
Cloruro di vanadio	6,14	
Cloruro di antimonio	7,8	
Trietilstibina	7,23	
Cloruro di bismuto	11,35	
Cloruro di cromile	5,5	
Cloruro di alluminio	9,32	a 350° Deville e Troost.
	9,347	a 440° id. id.
Bromuro di alluminio	18,62	a 440° id. id.
Ioduro di alluminio	27,00	a 440° id. id.
Percloruro di ferro	11,39	a 440° id. id
Acido osmico	8,89	
Zinco-etile	4,259	
Mercurio	6,976	Dumas.
Cloruro mercurico	9,8	
Bromuro mercurico	12,16	
Ioduro mercurico	15,9	
Mercurodimetile	8,29	
Mercurodietile	9,97	
Cloruro mercurioso	8,25	Mitscherlich.
	8,21	a 440° Deville e Troost.
Bromuro mercurioso	10,14	
Cadmio	3,94	a 1040° id. id.
Alcole assoluto	1,6133	
Etere solforico	2,5860	
Essenza di terebentina	5,0100	
Cloruro di etilene	3,4434	
Aldeide	1,479	
Clorale		
Aldeide biclorurata	3,7	
Acido acetico	2,09	
Etere acetico	2,290	
Acetone	2,022	
Cloruro di carbonio CCl^4	5,30	
Benzina	2,38	

Variazione del peso specifico colla temperatura. — Abbiamo già detto precedentemente come sia indispensabile di determinare i pesi specifici in condizioni precise di temperatura, perchè il rapporto fra volumi eguali di due corpi non è una quantità costante per tutte le temperature, essendo che, in generale, i diversi corpi per eguali variazioni di temperatura subiscono variazioni differenti nel loro volume.

Noi non daremo qui uno sviluppo completo di questo argomento che fa parte più particolarmente della dilatazione fisica, ma ci limiteremo solamente ad accennare i fatti principali.

In generale, se supponiamo l'unità a cui i pesi specifici si riferiscono invariabile (acqua + 4° per i liquidi ed i solidi, ed aria a 0° e a 760 mm. per i gas), allora i pesi specifici diminuiscono col crescere

Digitized by Google

della temperatura, e questa diminuzione del peso specifico è in proporzione all'aumento di volume; e siccome il coefficiente di dilatazione dei corpi fra limiti ristretti di temperatura può considerarsi come una quantità costante, così può dirsi che fra limiti di temperatura ristretti, la quantità di cui diminuisce il peso specifico di un dato corpo è inversamente proporzionale all'aumento di temperatura. Per i corpi gasosi si ha però una cosa di più, che cioè tutti i gas dilatandosi sensibilmente nello stesso modo per gli stessi incrementi di temperatura, ne segue che la densità dei diversi gas varia sensibilmente nello stesso modo col variare della temperatura, ciò che è lo stesso, poichè l'unità a cui le densità gasose sono riferite è pure un gas. Il rapporto tra i pesi di volumi eguali di due gas è sensibilmente costante; diciamo sensibilmente costante perchè, come è noto, la legge trovata da Gay-Lussac della eguale dilatabilità dei corpi gasosi, dopo le ultime ricerche, specialmente di Regnault, è stata trovata solamente approssimativa.

Dove però la temperatura ha una grande influenza è sulle densità dei vapori, le quali hanno dei valori differentissimi alle diverse temperature, e diminuiscono grandemente col crescere della temperatura, sino a che non si sia pervenuto ad un tal grado in cui la temperatura del vapore sia tanto discosta dalla temperatura in cui esso si liquefarebbe, sotto la stessa pressione, da potere considerare il vapore come molto prossimo allo stato di gas perfetto; d'allora in poi la densità relativa all'aria, alla stessa temperatura, comincia ad essere costante. Per mostrare in quali limiti queste variazioni possono aver luogo, porteremo alcuni esempi.

La densità di vapore dell'alcole, relativa all'aria, alla stessa temperatura, è stata trovata:

a 88°	= 1,725
98	= 1,649
110	= 1,610
125	= 1,603
150	= 1,604
175	= 1,607
200	= 1,602

cioè per l'alcole la densità di valore comincia a diventare in qualche modo costante al di là di 110°, ossia circa 50° sopra il suo punto di ebollizione. Per l'acido acetico Cahours ha ottenuto i seguenti risultati:

Temperatura	Densità
124°	3,194
130	3,105
160	2,604
180	2,480
200	2,248
240	2,090
270°	2,088
310	2,085
336	2,083

Per l'acqua i risultati ottenuti sono i seguenti.

Temperatura	Densità
107°	0,645
110	0,640
120	0,625
130	0,621
150	0,6198
200	0,6192
250	0,6182

in modo che la densità del vapore dell'acqua comincia ad essere costante a 150°, cioè a 50° al di sopra della temperatura della sua ebollizione, e questo è il limite minimo che generalmente bisogna conseguire nelle determinazioni delle densità dei vapore che servono a stabilire i pesi molecolari dei composti volatili.

Nei tre esempi addotti; dell'alcole, dell'acido acetico, e dell'acqua, sebbene la densità del loro vapore varii in modo sensibile, pure le differenze non sono tali da potere far nascere dei dubbii serii sul peso molecolare di questi composti. Tuttavolta, spesso si presentano dei casi dove fra limiti di temperatura, non sempre molto estesi, succedono variazioni nella densità del vapore così grandi da potere, col crescere conveniente della temperatura, la densità ridursi alla metà ed anche ad una frazione minore; in questi casi bisogna ammettere che avvenga una scissione reale della molecola. Ecco in prova i risultati ottenuti con alcuni di tali composti:

1. *Ipoazotide.*

Temperatura	Densità
26°, 7	2,65
28	2,70
32	2,65
35, 4	2,53
39, 8	2,46
49, 6	2,27
52, 0	2,23
60, 2	2,08
70, 0	1,92
79, 0	1,84
80, 6	1,80
90, 0	1,72
100, 1	1,68
111, 3	1,65
121, 5	1,62
135, 0	1,60
154, 0	1,58
183, 2	1,57

Digitized by Google

2. *Percloruro di fosforo.*

Temperatura	Densità
182°	5,078
190	4,987
200	4,815
250	3,991
288	3,670
300	3,654
336	3,656

3. *Bromidrato di amilene.*

Temperatura	Densità
140,0	5,37
152,0	5,37
155,8	5,18
160,5	5,32
165,0	5,14
171,2	5,16
173,1	5,18
183,3	5,15
185,5	5,12
193,2	4,84
195,5	4,66
205,2	4,39
215,0	4,12
225,0	3,68
236,5	3,83
248,0	3,30
262,5	3,09
272,0	3,11
295,0	3,19
305,3	3,19
314,0	2,98
319,2	2,88
360,0	2,61

Oltre a questi esempi, merita particolare attenzione quello del solfo, la cui densità del vapore fra 450 e 500° è stata trovata = 6,9 sino a 6,6; mentre che alla temperatura di 860° si riduce a 2,2 cioè ad un terzo della precedente.

La regola generale sopra cennata della diminuzione della densità dei corpi col crescere della temperatura, ossia della dilatabilità dei corpi pel riscaldamento, presenta una eccezione importantissima nell'acqua e nelle soluzioni saline, per le quali ha luogo un massimo di densità ad una determinata temperatura, in modo che coll'inalzarsi o coll'abbassarsi di questa, la densità sempre diminuisce.

La scoperta del massimo di densità dell'acqua, o meglio, che l'acqua approssimandosi alla temperatura del suo congelamento si dilata invece di restringersi, fu fatta nel 1670 dagli accademici del Cimento. Da quel tempo in poi sino ai nostri giorni sono state fatte numerose ed importanti esperienze, con metodi variati, per determinare con esattezza questo massimo di densità per l'acqua. I risultati ottenuti sono compresi nella seguente tavola:

Osservatori	Calcolatori	Temperatura del massimo
Deluc	Biot	3°,42
»	Ekstrand	3, 60
»	Paucker	1, 76
»	Hällstrom	1, 76
Dalton	Dalton	2, 22
»	Biot	4, 35
Gilpin	Young	3, 80
»	Biot	3, 89
»	Eytelwein	2, 59
»	Walbeck	0, 44
»	Hällstrom	3, 82
Schmidt	Eytelwein	2, 91
»	Hällstrom	8, 63
Charles	Biot	3, 99
»	Paucker	3, 88
Lefèvre-Gineau	Lefèvre-Gineau	4, 44
Hällstrom	Hällstrom	4, 35
Bischof	Bischof	4, 06
Rumford	Rumford	4, 38
»	»	3, 47
Trallès	Trallès	4, 35
Hope	Hope	3, 33
»	»	3, 88
»	»	4, 16
Ekstrand	Ekstrand	3, 60
Hällstrom	Hällstrom	4, 10
Stampfer	Stampfer	3, 75
Muncke	Muncke	3, 64
Despretz	Despretz	4, 007
»	»	3, 997
Frankenheim	Frankenheim	3, 86
H. Koppe	H. Koppe	4, 08
J. Pierre	J. Pierre	3, 92
Joule e Playfer	»	3, 945
Plucker e Geissler	»	3, 80
Rossetti	»	4, 07

Fra i quali risultati, quelli che meritano la maggior fiducia (Kopp, Despretz, Rossetti) danno per temperatura del massimo di densità dell'acqua numeri poco discosti da 4°, che perciò può ammettersi colla maggiore approssimazione.

Oltre all'acqua, come già abbiamo accennato, posseggono un massimo di densità tutte le soluzioni acquose. L'esistenza di un massimo di densità per le soluzioni saline fu lungamente contrastata, e si devono a Despretz delle esperienze esatte che la posero fuori di ogni dubbio; in questi ultimi anni poi il dottore Francesco Rossetti ha fatto delle nuove esperienze su questo argomento. Noi, senza esporre qui per esteso i metodi adoperati da questi scienziati, trascriveremo piuttosto i risultati da loro conseguiti.

Nella seguente tabella sono compresi i risultati

Digitized by Google

ottenuti da Despretz, per l'acqua dell'Atlantico e per altre soluzioni acquose:

Sostanze	Peso della sostanza sopra 997,45 d'acqua	Massimo
Acqua di mare . . .	»	— 3°,67
Cloruro di sodio . .	12,346	+ 1, 19
»	24,692	— 1, 69
»	37,039	— 4, 75
»	74,078	—16, 00
Cloruro di calcio . .	6,173	+ 3, 24
»	12,346	+ 2, 05
»	37,039	— 2, 43
»	74,078	—10, 43
Solfato di potassa . .	6,173	+ 2, 92
»	12,346	+ 1, 91
»	24,692	— 0, 11
»	37,039	— 2, 28
»	74,078	— 8, 37
Solfato di soda . . .	6,173	+ 2, 52
»	12,346	+ 1, 15
»	24,692	— 1, 51
»	37,039	— 4, 33
Carbonato di potassa .	37,039	— 3, 95
»	74,078	—12, 41
Carbonato di soda . .	37,039	— 7, 01
»	74,078	—17, 30
Solfato di rame. . .	57,996	— 0, 62
Potassa pura . . .	37,39	— 5, 64
»	74,078	—15, 95
Alcole	74,078	+ 2, 30
Acido solforico . . .	12,346	+ 0, 60
»	24,692	— 1, 92
»	37,039	— 5, 02

In quest'altra tabella sono riuniti i risultati delle esperienze del Rossetti:

Sostanze	Quantità per cento	Massimo di densità
Cloruro di sodio . .	1/2	+ 3°,00
»	1	+ 1, 77
»	2	— 0, 58
»	3	— 3, 24
»	4	— 5, 63
»	6	—11, 07
»	8	—16, 62
Acqua dell' Adriatico presa al porto di Lido di Venezia durante l'alta marea nel dì 8 giugno 1865 . . .	. . . .	— 3, 21
Acqua dell'Adriatico *id.* attinta durante l'alta marea il 28 novembre 1867	. . . .	— 3, 90

Variazione della densità nei mutamenti di stato. — In generale, quando noi riscaldiamo un corpo solido, esso va successivamente dilatandosi, sino a che perviene ad una data temperatura alla quale si fonde; se noi esaminiamo ora il peso specifico del corpo alla temperatura massima che può comportare prima di fondersi col peso specifico del liquido che risulta dalla sua fusione ad una temperatura prossima a quella in cui la fusione ebbe luogo, troveremo che in generale il peso specifico del liquido è inferiore di quello del solido, o in altri termini che nel passaggio dallo stato solido allo stato liquido vi è un aumento di volume; così si comportano almeno il maggior numero dei corpi, fra i quali citeremo: il mercurio, il fosforo, il solfo, la stearina, ecc. Però altri corpi presentano il fenomeno inverso, cioè nell'atto della fusione subiscono una diminuzione di volume, e quindi il loro peso specifico aumenta; un esempio molto comune di simili corpi l'abbiamo nel ghiaccio, il quale, come tutti sanno, galleggia sopra l'acqua; nello stesso modo si comportano pure la ghisa, l'antimonio, il bismuto. In questa classe di corpi però nei quali la densità diminuisce nel passaggio dallo stato liquido a quello solido, ciò non avviene bruscamente e per salto, ma invece all'approssimarsi della temperatura di fusione la densità del corpo va aumentando col riscaldamento fino al momento della fusione, subito dopo il quale, generalmente, per una piccola elevazione di temperatura, ha luogo una diminuzione di densità piuttosto considerevole, ed in seguito poi la densità continua a decrescere in modo normale per l'aumento della temperatura.

Influenza della pressione sui pesi specifici. — La influenza esercitata dalla pressione sul valore dei pesi specifici dei corpi cammina di pari passo colle variazioni di volume che i corpi subiscono col variare della pressione; perciò questa influenza è assolutamente trascurabile nei corpi solidi e nei liquidi, i quali, come è noto, hanno una compressibilità piccolissima. Lo stesso non può dirsi però per i gas ed i vapori, il volume di essi essendo sempre una funzione più o meno semplice della pressione a cui vengono sottoposti. Se i gas seguissero tutti rigorosamente la legge di Mariotte, cioè variassero di volume proporzionalmente alla pressione, allora pei gas si avrebbe che, rimanendo costanti le altre condizioni, il loro peso specifico riferito ad un'unità invariabile sarebbe direttamente proporzionale alle pressioni che sopporterebbero; però questo non avviene rigorosamente, essendo stato dimostrato che la legge di Mariotte e Boyle è solamente approssimativa, sebbene possa sempre ammettersi con un certo accostamento che il peso specifico dei gas, riferito sempre ad un'unità invariabile, è direttamente proporzionale alla pressione cui sono sottoposti, special-

Digitized by Google

mente quando si opera ad una temperatura che si allontani considerevolmente da quella a cui il gas si condenserebbe. Ma siccome nelle determinazioni dei pesi specifici dei gas, l'aria a cui si riferiscono è sempre presa alla medesima pressione del gas del quale vuolsi conoscere il peso specifico, così la legge cennata non si rende manifesta, e rendonsi solamente sensibili le differenze di variazione dell'aria e del gas in esame pel variare della pressione.

Però dove la pressione ha una influenza veramente grande è nelle densità di vapore; perchè, oltre ad influire nel senso generale in cui influisce pei gas, ha un'azione potente sulla decomposizione molecolare. In generale la densità di un vapore, rimanendo costante la temperatura, cresce coll'aumentare della pressione. L'esempio seguente della densità dell'acido formico *determinata da Bineau, sotto differenti pressioni*, mostra chiaramente quanto si è detto.

Acido formico.

15 gradi		20 gradi		30 gradi	
Tensione	Densità di vapore	Tensione	Densità di vapore	Tensione	Densità di vapore
2mm,60	2,87	2mm,70	2,80	3mm,80	2,61
7, 60	2,93	8, 00	2,86	8, 80	2,70
15, 80	3,08	16, 70	2,94	18, 30	2,76
20, 50 (massima)	»	24, 20	3,15	27, 80	2,81
	»	30, 00 (massima)	»	50, 00 (massima)	»

Quello che abbiamo detto per l'acido formico si ripete pure per l'acido acetico e gli altri composti che si trovano in condizioni simili, per i quali abbiamo accennato che la densità di vapore diventa normale solo ad una temperatura considerevolmente più elevata di quella dell'ebollizione del corpo; per tali corpi cioè la densità è normale a pressioni basse.

Anche il percloruro di fosforo e gli altri corpi che come esso posseggono una densità di vapore *anormale*, e pei quali si ammette una scissione molecolare per effetto del riscaldamento, mostrano la densità di vapore normale quando la determinazione si fa ad una pressione debole, scopo che generalmente si conseguisce operando in presenza di un gas inerte, come idrogeno o aria.

Pesi specifici dei miscugli. — Se supponiamo due corpi solidi, liquidi o gasosi che possano mischiarsi senza la menoma reciproca azione, allora è facile determinare col calcolo la densità di un miscuglio in proporzioni qualsiasi di questi corpi. Se chiamiamo P e p i pesi dei due corpi, V e v i loro volumi, D e d le loro densità, allora avremo in primo luogo:

$$D = \frac{P}{V} \quad e \quad d = \frac{p}{v},$$

e il peso specifico Δ del miscuglio verrà espresso da

$$\Delta = \frac{P + p}{V + v},$$

ossia

$$\Delta = \frac{P + p}{\frac{P}{D} + \frac{p}{d}},$$

ossia ancora $\Delta = \frac{VD + vd}{V + v}$.

Però questa formola può solamente adoperarsi quando i corpi che si mischiano non hanno la menoma azione reciproca fra di loro, come è appunto il caso di un miscuglio di gas perfetti; in quasi tutti gli altri casi le densità calcolate colla formola precedente differiscono in modo sensibile dalle densità vere, come avviene infatti nei miscugli dei vapori, pei quali abbiamo precedentemente detto che la densità varia colla pressione, per i miscugli di alcole e acqua o di altri liquidi, per le soluzioni saline, per le leghe metalliche, ecc.; ma di ciò sarà ampiamente trattato agli articoli Soluzione e Leghe.

Relazioni fra i pesi specifici e le altre proprietà dei corpi. — Ci resta ora a dire finalmente alcune parole sul legame dei pesi specifici colle altre proprietà dei corpi. Su questa via le relazioni più importanti sono quelle che si presentano nei gas, per i quali, come è noto, esiste un rapporto semplice fra la densità e l'equivalente a peso atomico, ed anzi le densità relative dei corpi allo stato gasoso esprimono ancora i pesi relativi delle loro molecole (*vedi* Atomica teoria).

Un'altra relazione importantissima lega pure la densità dei gas colla velocità della loro diffusione attraverso un forellino piccolissimo praticato in una lamina sottile, giacchè le velocità di diffusione sono direttamente proporzionali al quadrato della densità del gas (*vedi* Diffusione).

Per i corpi solidi e pei liquidi non si hanno rela-

Digitized by Google

zioni così semplici come pei gas; pur tuttavia, dividendo i loro pesi molecolari o atomici per i pesi specifici, si ottengono dei quozienti detti *volumi molecolari* o *atomici*, i quali hanno delle relazioni importantissime colla composizione chimica, forma cristallina ed altre proprietà dei corpi. Noi non ci dilunghiamo però su quest'argomento, il quale sarà estesamente svolto all'articolo VOLUME ATOMICO e VOLUME MOLECOLARE.

DENTI (*chim. gen.*). — Constano di due parti distinte: la *corona* e la *radice*, in cui si riscontrano tre sostanze diverse, l'*avorio* o *dentina*, lo *smalto* ed il *cemento*.

L'*avorio* contiene 10 per 100 di acqua, stando all'analisi di parecchi autori, ha durezza superiore a quella degli ossi, e struttura poco diversa. Forma l'interno della corona e della radice; è vuoto, e riceve, per la specie di canale interno che lo percorre longitudinalmente, i vaserelli d'onde gli giungono i sughi nutrienti. Risulta di una sostanza gelatinosa organica, indurita da composti inorganici, i quali vi si riscontrano in proporzione più notevole che non sia nel tessuto osseo. La sostanza fondamentale è una materia collagena, priva di condrina. I composti inorganici o minerali sono il fosfato di calce, il carbonato di calce in tenui proporzioni, il fluoruro di calcio ed il fosfato di magnesia in quantità anche minori, e traccie di varii sali, di principii grassi e di altri principii organici. Trattandolo cogli acidi, si sciolgono i sali calcari, d'onde la durezza, e la sostanza collagena che ne rimane si converte in gelatina per ebollizione con acqua.

Il *cemento* è meno duro dell'avorio, con una proporzione minore di sostanze organiche, cioè in quantità di 29,43 per 100, mentre le minerali vi sono in quantità di 70,58 per 100; copre il dente dalla corona in poi.

Lo *smalto* ha una struttura speciale, forma una massa compatta, durissima, bianca, composta quasi interamente di materie minerali intessute con materie organiche, il cui peso non va oltre il 2,5 al 6 per 100, e tenue proporzione di acqua. Copre la corona, e si trova all'esterno e talvolta anche è nell'interno dei denti, dai quali si può staccare scaldandoli a 120°. Consta di fibre prismatiche, numerosissime in sul colmo della corona, e che vanno decrescendo verso la radice, ove incomincia il cemento. Ma per ciò che lo riguarda nel suo sviluppo, vedi più innanzi DENTI (SMALTO DEI) (*chim. gen.*).

Quando si tratta lo smalto dei denti coll'acido cloridrico, vi si sciolgono parecchi sali minerali, e se ne ha una materia organica, diversa dall'ossina, non trasformabile in gelatina quando si fa bollire con acqua.

I denti dell'uomo furono analizzati da varii chimici. Pepys vi trovò di materie minerali:

	Radice del dente	Denti dell'adulto	Primo dente dei bambini
Cartilagini . . .	28	20	20
Fosfato di calce. .	58	64	[illegible]
Carbonato di calce .	4	6	6
Perdita	10	10	12
	100	100	100

Berzelius ne estrasse:

Cartilagini e vaserelli . .	»	28,0
Fosfato di calce e fluoruro di calcio	88,5	64,4
Carbonato di calce . . .	8,0	5,3
Fosfato di magnesia . . .	1,5	1,0
Soda, cloruro di sodio . .	»	1,4
Alcali, acqua, materia animale	2,0	non determ.
	100,0	

Bibra analizzò separatamente l'*avorio* e lo *smalto*:

	Avorio		Smalto	
Cartilagine	27,61	20,42	3,39	5,97
Materia grassa	0,40	0,58	0,20	traccie
Fosfato di calce e fluoruro di calcio	66,72	67,54	89,82	81,63
Carbonato di calce.	5,36	7,97	4,37	8,88
Fosfato di magnesia	1,08	2,49	1,34	2,55
Altri sali	0,83	1,00	0,88	0,97
	100,00	100,00	100,00	100,00

Morichini fece pure l'analisi dello smalto:

Sostanza animale	30	Magnesia . .	. . . . . un poco.
Fosfato di calce, Fluoruro di calcio	22	Allumina . . , Acido carbonico	

Digitized by Google

Inoltre verificò che lo smalto e l'avorio dei denti umani non contengono fluore; negli smalti fossili lo riscontrò per qualche centesimo del loro peso, e lo attribuì alle infiltrazioni.

Gay-Lussac lo trovò, per lo contrario, in copia nell'avorio di elefante e nei denti del cinghiale.

Smalto dei denti dell'ippopotamo (Fremy).

Materia organica insolubile nell'acido cloridrico	3,0
Fosfato di calce	86,6
Carbonato di calce	3,4
Magnesia	traccie
Materia organica solubile nell'acido cloridrico, sali alcalini, fluoruro di calcio, ecc.	7,0
	100,0

Avorio dei denti dell'ippopotamo (Fremy).

Calce	35,3
Magnesia	2,9
Acido fosforico	28,8
Acido carbonico	2,8

Zanna dell'ippopotamo marino (Gay).

	Parte esterna	Parte interna
Fosfato di calce	51,50	53,32
Carbonato di calce	5,96	3,55
Fosfato di magnesia	4,60	3,20
Fluoruro di calcio	2,34	1,74
Acqua	11,01	11,53
Materia organica	24,59	26,66
	100,00	100,00

Denti di elefante (Wicke).

	Parte ossea	Smalto
Fosfato di calce	67,94	47,51
Fosfato di magnesia	1,93	0,53
Carbonato di calce	18,45	10,83
Ossido di ferro	traccie	1,63
Allumina	»	0,72
Silice	»	0,24
Fluoruro di calcio	»	1,24
Acqua	6,26	9,63
Materia organica	6,38	28,57
	100,00	100,00

Analisi diverse dei denti dell'uomo e di parecchi animali (Lassaigne).

	Materia organica	Fosfato di calce	Carbonato di calce
Dente di un bambino di un giorno	35,00	51,00	14,00
» » di sei mesi	28,57	60,05	11,43
» di un uomo adulto	29,00	61,00	10,00
» di un vecchio di 81 anni	33,00	66,00	1,00
» di una mummia di Egitto	29,00	55,50	15,50
» anteriore di un coniglio	31,20	59,50	9,30
Molare di un coniglio	28,50	63,70	7,80
» di un cinghiale	29,40	63,00	6,80
Zanna di cinghiale	26,80	69,00	4,28
» di ippopotamo	25,10	72,00	2,90
Molare di un cavallo	29,10	62,00	10,90
Dente anteriore di un cavallo	31,80	58,30	10,00
» » di un bue	28,60	64,00	8,00
» di oricheropo	27,30	65,90	6,80
» di caviale	30,30	61,60	8,10
» di serpente a collare	30,00	76,30	3,70
» del veleno della vipera	21,00	73,80	5,20
» di carpio	35,00	49,00	16,00
» di pesce cane	33,50	52,60	13,80

Analisi delle parti diverse di un dente di bue.

	Avorio	Smalto	Cemento
Fosfato di calce	70,8	90,5	60,7
Fosfato di magnesia	4,3	traccie	1,2
Carbonato di calce	2,2	2,2	2,9

Fremy da questa analisi trasse qualche conseguenza, cioè: che lo smalto diverge per intero dalla sostanza ossea relativamente alla composizione chimica, non contenendo che 2 a 3 per 100 di materia organica e 3 a 4 di carbonato di calce, mentre risulta quasi formato soltanto di fosfato di calce; che

Digitized by Google

l'avorio si accosta alla sostanza ossea, sebbene con proporzione alquanto maggiore dei fosfati di calce e di magnesia; che il cemento, per lo contrario, non differisce per la composizione dalla sostanza ossea.

Azione dello zucchero sui denti. — È opinione invalsa generalmente che l'uso frequente dello zucchero e dei dolci apporti nocumento alla durata e bellezza dei denti, i quali verrebbero perdendo a poco a poco il loro smalto, diverrebbero soggetti alla carie, e piglierebbero quel bruno e quel nero che è proprio delle dentature guaste, dando anche odore fetente al fiato. Nè ciò si crede solo dalla comune delle persone, dacchè anche autori di molto credito affermarono la stessa cosa, tanto che lo Spiess nella sua *Patologia fisiologica* assicurò che lo zucchero può stemperarne e gelatificarne l'avorio e lo smalto. Altri scienziati opposero il contrario, quali il Reich ed il Molescott, desumendolo dal fatto che certe popolazioni in paesi in cui si coltiva la cannamele, sebbene ne consumino quantità strabocchevoli in forma di alimento, nondimeno mantengono bellissimi i loro denti.

Il prof. Mantegazza a risolvere la quistione fece istituire nel proprio laboratorio varie esperienze dal dott. Labus, ora soffregando zucchero sui denti, ora macerandone de' sani entro soluzioni zuccherine di concentrazione diversa ed a temperatura di 20°, ora tenendone in saliva zuccherina, indi cercando la calce nel liquido di macerazione per accertarsi se vi si fosse disciolto fosfato di essa.

Dalle prove fatte gli risultò:

1° Che lo zucchero non ha azione chimica sui denti, onde non può alterarli e provocarne la carie;

2° Che può corrodere lo smalto, ma non al di là di quanto farebbe altro corpo duro, onde, perchè riuscisse nocivo, converrebbe masticarne di frequente di quello in pezzi od in polvere;

3° Che incomincia ad intaccarli quando soggiace a fermentazione lattica od acetica;

4° Che l'abusarne potrebbe contribuire ad accrescere l'acidità delle secrezioni della bocca, e quindi agire indirettamente alla loro corrosione.

DENTI (MASTICI PEI) (*chim. tecn.*). — A mastice con cui otturare i punti cariati nei denti guasti si usano composizioni speciali, che, molli nell'atto di introdurle, induriscano indi a poco, e facciano forte aderenza alla superficie della cavità, possedendo nel tempo stesso la necessaria resistenza da non essere intaccabili dagli umori che invadono la bocca e dalle sostanze liquide o molli che si usano ad alimento. Fu adoperata a tale scopo per un certo tempo un'amalgama di rame, preparata col mercurio sciolto nell'acido solforico, indi triturando col rame in polvere, a temperatura di 60 a 70°. Parte del rame vivifica il mercurio disciolto, il quale, unendosi ad altra parte dell'altro metallo, forma un'amalgama molle, che si lava e poi si spreme in panno lino affine di schizzarne fuori il mercurio eccedente. Quest'amalgama quando sia tritata in mortaio si ammollisce a poco a poco, nello scaldarsi per lo sfregamento, ed acquista consistenza di pasta: in allora, fatta entrare nella carie ben netta e secca, vi ridiventa durissima, e vi rimane adesa con forza.

Il colore bruno dell'amalgama descritta facendo repugnanza, e fors'anco il timore che il rame a poco a poco non venisse disciogliendosi, condusse i dentisti a preferirne altre composte di mercurio, cadmio e stagno, o di mercurio e cadmio soli, che possono rammollirsi col calore, e indurire gagliardamente nel raffreddare. Tali amalgame si preparano mescendo direttamente i metalli componenti, nelle proporzioni che la pratica trovò più opportune per conseguire l'effetto desiderato.

Il Landerer propose un mastice o cemento di vetro, ossido di zinco e cloruro dello stesso.

Si prende vetro e si riduce in polvere finissima, impalpabile, quanto più assottigliata, tanto più acconcia; si prepara una soluzione di cloruro di zinco, in modo che abbia la densità di 1,500; si prepara pure ossido di zinco, che dev'essere calcinato di fresco, acciò non contenga acqua nè acido carbonico in combinazione. Ciò eseguito, si fa una mescolanza di una parte del vetro porfirizzato con tre parti dell'ossido di zinco, e poi s'impasta colla soluzione del cloruro di zinco, a cui siasi associata una certa quantità di soluzione satura di borace. A quest'effetto si avrà aggiunto a 50 p. della soluzione del cloruro, tanto di quella del borace che contenga una parte di esso borace.

La mescolanza, che ha la consistenza pultacea nell'atto di formarla, diventa dura in breve tempo, onde si deve applicare non appena sia preparata. Non può dirsi che resista in perpetuo all'azione sciogliente della saliva e dei liquidi e cibi introdotti in bocca; ma si può affermare che cede soltanto lentissimamente. La durata perpetua, del rimanente, non appartiene neppure ai mastici metallici.

Mastici vegetali pei denti. — Si adoperano a quest'uopo sostanze resinose, sciolte o rammollite, che indurano per l'evaporazione del solvente. Riportiamo le due ricette più usuali.

Mastice in lagrime puro e polverizzato .	100
Etere a 0,76	q. b.

Si fa macerare il mastice nell'etere, procurando che il primo rimanga in eccedenza, operando entro recipiente ben chiuso; trascorsi alcuni giorni di macerazione, si decanta la soluzione eterea, la quale contiene quasi 82 per 100 di mastice. Quando si vuole mettere in opera, si prende una pallottolina di cotone, di grandezza proporzionata alla cavità del dente, e s'imbeve colla soluzione eterea, poi si fa

10 AGO 1872

entrare nella cavità, pulita ed asciugata in precedenza, in modo da empiere il vacuo colla maggiore esattezza possibile. Il mastice, svaporando l'etere, aderisce alla superficie della cavità e la mantiene chiusa senza attaccarsi alla lingua o disciogliersi negli umori della bocca.

Un altro mastice per il detto uso si compone di

Polvere di mastice	gr. 15
» di sandracca	» 15
» di sangue di drago . . .	» 7
» di oppio	» 1

Essenza di garofani..... una goccia.

Se ne fa una pasta densa con un poco di spirito di cocleariæ, e si applica nella cavità del dente finchè si conserva molle. A poco a poco va indurendo e forma un cemento abbastanza solido. Si fa pure un mastice pei denti con allume calcinato e polvere di mastice, impastando con un poco di spirito di vino diluito.

DENTI FOSSILI (*chim. gen.*). — I denti fossilizzandosi o perdono la loro materia organica, o possono anche conservarla, e relativamente ai loro componenti inorganici, o li conservano integri, o li scambiano con qualche principio mineralizzatore, conforme alle influenze a cui soggiacquero dalle acque terrestri e dalla temperatura. Ciò risulta dai dati analitici seguenti:

Denti fossili di orso (Lassaigne).

Fosfato di calce	70,0	37,0
Fosfato di magnesia e fluoruro di calcio.	»	15,0
Carbonato di calce . . .	16 0	»
Cartilagine.	14,0	»
Silice	»	35,0
Allumina	»	10,0
Ossidi di ferro e manganese.	»	3,0
	100,0	100,0

Zanne di elefante fossile (Girardin e Pressier).

Fosfato di calce	75.91
Fosfato di magnesia.	3,05
Carbonato di calce	18.40
Fluoruro di calcio	2,64
	100,00

Denti fossili di rinoceronte (Brandes).

Fosfato di calce	76,0	50,0
Carbonato di calce	6,0	19,0
Sostanze terrose	20,0	»
Silice	»	5,0
Allumina	»	15,0
Materia animale } . . .	4,0	3,0
Acqua . . . }		8,0
	106,0	100,0

DENTI (SMALTO DEI) (*chim. gen.*). — Hoppe fece lo studio sperimentale della costituzione dello smalto dei denti, fino dal loro incominciare, ossia dal loro essere in germe, e n'ebbe risultati degni di considerazione. Allorquando il dente non appare ancora, come nei neonati, lo smalto vi è più ricco di sostanza organica di quello che sarà in appresso; calcinandolo annerisce, mentre quello dell'adulto piglia a mala pena una tinta grigia. Nel sacco dentario è un liquido di reazione alcalina, privo di albumina, ma contiene cloro e traccie di acido solforico: si ottiene esaurendo lo smalto con acqua pura. Trattando poscia con acido nitrico i sali calcari e magnesiaci che rimangono dall'esaurimento acquoso, ne rimane un residuo organico, il quale cede all'acqua una sostanza albuminoide, precipitabile dagli acidi. Lo strato superficiale dello smalto contiene più di materie organiche che le sottoposte: per accertarsene vi si fa qualche tratto colla lima, e si scalda; l'interno apparisce meno annerito che non sia la parte esterna. I denti già adulti paiono mancanti della sostanza albuminoide.

Lo smalto si stacca con facilità dall'avorio quando il dente non è peranco sviluppato; nel caso contrario s'incontrano gravi difficoltà, alle quali Hoppe attribuisce le divergenze tra i dati analitici forniti dai chimici a lui anteriori. Per meglio riuscire a separarnelo nel detto caso, trovò più sicuro di valersi della lima, poichè collo scaldamento o del dente intero o della sola radice si può alterare la materia organica.

Non vi riscontrò mai la silice; neppure l'acido solforico nei denti sviluppati; non trovò il fluoro nei denti rudimentarii. Dalle analisi eseguite sugli smalti dei denti del neonato e di parecchi animali gli risultarono:

	Fosfato di calce	Cloro	Calce	Magnesia	Ossido di ferro
Neonato	30.53	traccia	41.42	0,72	?
Neonato	35,69	0.55	44,91	0,79	0,34
Neonato	36,61	?	45,03	0,50	traccie
Maiale giovane	39,06	0,30	48,67	0,74	0,48
» adulto	40,59	0,40	51,57	0,91	0,47
Rinoceronte fossile	40,57	0,42	51,23	0,75	1,30
Elefante fossile	38.45	0,28	49,71	0,92	0,29
Mastodonte	39.62	0,38	52,82	0,30	0,17
Paleoterio.	40.20	0,37	52,39	0,59	traccie
Cavallo	40,22	0,43	51,10	0,56	?
Cane	43,63	0,51	51,46	2,27	

Digitized by Google

La media delle cifre riferite è di 40 per l'acido fosforico, numero a cui si giunge sottraendo dallo smalto analizzato la materia organica contenutavi; di modo che l'acido fosforico sale a 39,3 per 100 pel primo neonato; a 41,8 pel secondo; a 42,3 pel terzo, mentre quello del cane resta invariabile.

Facendo uguale operazione per la calce, si riesce a 52 per 100, o a un di presso; calcolando poi quella che costituisce il fosfato tribasico, e l'altra che vi è in istato di cloruro, fluoruro e carbonato, si giunge alla formola dell'apatite, coll'eccezione che in questa manca il carbonato.

La durezza dello smalto non sembra diversa da quella del minerale mentovato, che è intaccato dal feldispato, come lo è lo smalto stesso. Il quale possiede inoltre la doppia rifrazione, come si conosce collocandone de' pezzetti in guisa che la luce polarizzata li colpisca perpendicolarmente all'asse del dente; e tale rifrazione, più forte che per l'osso dentario, è positiva nello smalto in formazione, negativa nello sviluppato, per tornare positiva quando si scalda in bagno di cadmio fino a 800°.

DENTI (TARTARO DEI) (*chim. gen.*). *Vedi* DENTIFRICII.

DENTIFRICII (*igien. e profum.*). — Si chiamano con questo nome le sostanze che si usano per nettare i denti, affine di conservarli in buone condizioni. I dentifricii, rispetto alla loro consistenza, si distinguono in *solidi*, *molli* e *liquidi*.

La nettezza dei denti interessando tanto l'igiene come la teletta, fornisce l'occasione a molti medicastri e ai profumieri di fabbricare un gran numero di dentifricii, i quali sono sempre composti in modo irrazionale.

Per avere alcune norme razionali nella preparazione dei dentifricii occorre ricordare il modo di formarli e la natura dei depositi di materie estranee che si depongono sui denti.

I liquidi della bocca lasciano deporre sui denti una materia bianco-giallastra, che vi si condensa nella forma di uno strato giallo o nerastro. Durante il sonno si depone in maggior copia, ed in parte va dissipandosi durante la masticazione o per la lavatura dei denti. Se non si toglie questo deposito di sovente, vi si accumula e si indurisce, formando certe concrezioni chiamate col nome di *tartaro dei denti*.

Secondo Berzelius e altri chimici, il tartaro è formato da:

Ptialina	1,0
Muco	12,5
Fosfati terrosi	79,0
Sostanza animale solubile nell'acido cloridrico	7,5
	100,0

Perciò vi predominano i fosfati insolubili, e tra questi quello di calce.

Stando al Dumas, la deposizione del tartaro si fa per l'azione della saliva, che è alcalina, sui liquidi acidi della bocca; la saturazione dell'acido fa precipitare i fosfati prima disciolti, ed essi nel deporre trascinano le altre sostanze che si trovano pescia nel tartaro. Secondo il Bernard, invece, il tartaro si produce per un'irritazione alveolo-dentaria con iscalzatura delle gengive rammollite, per frammenti di sostanze alimentari durante la masticazione; in appoggio di questa opinione sta il fatto che il tartaro abbonda più nei denti inferiori, che si scalzano più facilmente nel masticare. I fosfati terrosi perciò deriverebbero da una secrezione anormale del periostio alveolo-dentario; e invero una secrezione analoga si osserva nella periostite delle ossa. Crede poi il Bernard che i cristalluzzi di carbonato calcare che si trovano pure nel tartaro, le cellule epiteliali e le altre sostanze derivino dalla saliva.

Ma la teoria di Bernard è accettata solo da pochi, e la maggior parte dei fisiologi accetta l'opinione di Dumas.

Ad ogni modo le recenti osservazioni mostrarono la presenza nel tartaro di vibrioni, monadi ed altri infusorii, non che di alcune alghe inferiori, della *leptotrix buccalis*; anzi alcuni non sono alieni dal riferire in parte all'azione di questi esseri microscopici la causa del danno che reca il tartaro ai denti. Però è certo che questo agisce anche meccanicamente sulla mucosa, la irrita come un corpo estraneo e promuove una esalazione sanguigna, che colora il tartaro in nero; diffatti in questo tartaro si trovano spesso cristalli di ematoidina. Ed è noto che questa varietà di tartaro va spesso accompagnata da rammollimento infiammatorio e da ulcerazioni delle gengive.

I migliori dentifricii sono le frequenti lavature con acqua appena tiepida, specialmente al mattino, e la masticazione di pane alquanto duro e resistente.

Per anche si può ricorrere a dentifricii acidi o alcalini e alla spazzatura dei denti con ispazzole tenere e con spugne, badando di non scalzare le gengive, ma di fregare i denti dall'alto al basso per i superiori, e dal basso in alto per quelli della mascella inferiore.

I fumatori non dovrebbero mai dimenticare di lavarsi la bocca sciacquandola con acqua tiepida dopo aver fumato.

La produzione del tartaro è in relazione diretta colla sanità dell'individuo, poichè le stomatiti, le gastralgie, l'abuso di alimenti eccitanti e ricercati, le cattive digestioni, il soggiorno in luoghi malsani, il fumare sono cagioni di produzione abbondante di tartaro e di parecchie malattie dei denti. Laonde non a torto i popoli antichi e moderni diedero sem-

pre grande importanza ad una buona dentatura come segno di buona salute e di bellezza fisica. Ed è a deplorare che da una parte molti trascurino troppo questo argomento d'igiene, mentre altri per ignoranza si facciano spacciatori di dentifricii nocivi.

Fra i dentifricii solidi sono da annoverare le spazzole, le spugne od altri dentifricii meccanici, avvertendo di non far mai uso di corpi duri se non in casi di speciale necessità. Giova meglio che la nettatura dei denti si faccia poco per giorno che non in una volta sola, anche quando il tartaro è discretamente abbondante.

Molti profumieri inventarono spazzole speciali di radici d'altea, di erba medica e di altre piante. Tali spazzole non hanno alcun vantaggio sulle spazzole comuni, quando pure non siano peggiori, non solo per logorarsi più facilmente, ma ancora perchè spesso sono troppo rigide.

Queste spazzole si ottengono facendo bollire con acqua radici di altea o di liquirizia e simili, quindi tenendole immerse nell'alcole e facendole in seguito seccare in forni: così si distrugge il tessuto cellulare e si isolano i fascetti fibro-vascolari che rappresentano i peli della spazzola. Non è punto da lodare l'uso di imbeverle con tinture, con balsami o con aromi, perchè, se questi loro danno aspetto e odore più gradito, non giovano punto ai denti.

I dentifricii in polvere sono fra i più usati.

Fra le innumerevoli varietà di questi inventate dai profumieri, un igienista severo non trova quasi a fare scelta, perchè quasi tutti sono più o meno nocivi.

Il miglior dentifricio di quest'ordine è il carbone di legno dolce ridotto in polvere finissima.

Giova spesso associarvi un decimo di bicarbonato di soda, oppure un quarto di carbonato di magnesia. Assai più di rado può giovare l'unirvi un ventesimo di cremortartaro. Soltanto in alcuni casi di malattia di gengive si può consigliare di mescolarvi un centesimo di solfato di chinina e un decimo di polvere di china-china.

Coloro ai quali non gradisce il carbone possono far uso di sola magnesia. È inutile il dire che questi dentifricii si usano con una spugna o con una spazzola bagnata con acqua.

Molte polveri dentifricie bianche, le quali si vendono dai profumieri, sono tinte in roseo col carmino, e la minima quantità che ne occorre non può essere dannosa ai denti, mentre dà un aspetto più elegante alla polvere.

Non è punto lodevole l'uso di aromatizzare i dentifricii con essenza di menta, di garofani od altri aromi.

Sgraziatamente poi alcuni profumieri preparano polveri dentifricie associandovi zucchero, cremortartaro e, peggio, allume e polvere fina di coralli.

Le sostanze acide tardi o tosto corrodono lo smalto dei denti per azione chimica, e le polveri di sostanze molto dure, come il corallo, il marmo e la sabbia, anche in polvere finissima, logorano lo smalto per azione meccanica.

Non ostante questi inconvenienti, tali polveri sono da alcuni preferite, perchè, non v'ha dubbio, la loro azione è pronta ed efficace nel pulire i denti; ma si dovrebbe pure avvertire che la corrosione contemporanea dello smalto, sebbene non si manifesti tosto, a lungo andare si fa irreparabile.

I dentifricii contenenti sostanze acide o polveri di materie assai dure si possono consigliare soltanto quando si tratti di togliere il tartaro inveterato, che altrimenti non si potrebbe distaccare.

In tali casi con una sola operazione energica si toglie il tartaro inveterato, ed in seguito si mantengono netti i denti con polvere di carbone o di magnesia, o con altri dentifricii innocui.

Quando il tartaro è solo mediocremente inveterato, e che si tratta eziandio di toglierlo con una sola operazione, si può far uso di limoni, fregando contro i denti la corteccia interna di questi frutti munita della polpa acida, e risciacquando in seguito più volte la bocca con acqua tiepida; ma sarebbe imprudente ripetere tale operazione altrimenti che a lunghi intervalli e in casi di assoluta necessità.

Fra i dentifricii energici formati da sostanze acide o da polveri assai dure, crediamo utile di sceglierne uno di cui si fece molto abuso da parecchi dentisti, affine di avere occasione di dare la composizione di uno dei più energici dentifricii da consigliare solo in casi affatto eccezionali:

Radici d'iride fiorentina	p.	200
Zucchero	»	100
Coralli rossi	»	100
Pomice calcinata	»	100
Cremortartaro	»	100
Allume	»	100
China-china	»	200
Amido	»	100
Essenza di garofani	»	1
» di menta	»	1

Si riducono in polvere finissima le sostanze solide e vi si mescolano uniformemente le essenze. È inutile il dire che si potrebbe ridurre a maggiore semplicità la composizione di tale dentifricio, sopprimendo parecchi dei suoi ingredienti.

I dentifricii molli sono affatto analoghi a quelli polverulenti per la loro composizione, e differiscono da questi soltanto perchè le polveri dentifricie sono fatte molli, ossia convertite in oppiati, come dicesi nel linguaggio tecnico, riducendo le polveri in pasta col mezzo di sciroppo di zucchero o col miele.

I dentifricii liquidi sono formati da tinture e da

soluzioni acide o saline, che si usano a modo di gargarismi. Di questi dentifricii si deve fare scelta in modo da eliminare quelli contenenti sostanze atte ad alterare lo smalto dei denti.

Il miglior dentifricio liquido è l'acqua acidulata con aceto di buona qualità, e di esso si può far uso ogni mattino per lavarsi la bocca.

I dentifricii molto attivi si devono usare solo in seguito a prescrizione medica. E affinchè si conosca la composizione di simili dentifricii, daremo le ricette di taluno di essi.

Acqua di Chaussier contro la carie dei denti.

Acquavita	p.	500
Cloruro di ammonio	»	3

Questo dentifricio si usa diluito in un volume di acqua, e nulla prova che sia un vero specifico contro la carie, come lo crede il suo autore.

Balsamo del Commendatore.

Sommità secche d'iperico . . .	p.	30
Radice d'angelica	»	15
Balsamo del Tolù	»	10
Benzoino	»	10
Alcole a 85°	»	1000

Dopo macerazione di alcuni giorni si feltra la tintura.

Acqua aromatica dentifricia.

Alcole a 85°	p.	250
Essenza di menta	»	2
» di rosa	»	1
Cocciniglia.	»	1

Dopo macerazione si feltra.

Queste formole ed altre più complesse contengono tutte alcole associato con essenze, con acidi o con resine.

DEPILATORII (*igien.*). — Sono chiamati depilatorii tutte le sostanze che nella forma di polveri, di paste o di liquidi si usano per far cadere i peli dal viso e in generale dal cuoio capelluto.

Mentre gl'igienisti non disapprovano l'uso di radere la barba col rasoio, biasimano tutti con ragione l'uso di depilatorii che facciano cadere i peli per azione corrosiva sui medesimi o sui loro follicoli e sulla pelle in generale.

I depilatorii hanno sopra il rasoio il vantaggio di fare spesso cadere i peli senza che in seguito rinascano, o almeno che rinascano dopo breve tempo; ma hanno lo svantaggio di alterare o di sopprimere secrezioni importanti e di irritare la pelle. Spesso sono ancora più pericolosi a cagione delle materie venefiche delle quali sono composti, e che possono facilmente venire assorbite.

I depilatorii sono, o almeno furono molto usati presso i popoli orientali, anzi il Corano e il Talmud vietando ai Musulmani ed agli Israeliti i rasoi comuni, impongono quello dei caustici depilatorii. L'uso di questi però va sempre più restringendosi non solo presso gli Asiatici, ma anche presso gli Europei; anzi in Europa i depilatorii furono quasi sempre soltanto adoperati nella teletta femminile, perchè si riguarda come un difetto la barba e anche un poco di lanugine sul viso di una donna.

Servono come depilatorii le sostanze fortemente alcaline e le sostanze corrosive. Perciò la calce, la potassa, la soda caustiche e l'orpimento o trisolfuro d'arsenico sono i principali ingredienti dei depilatorii.

Ora, siccome non si conoscono sostanze innocue atte a quest'uso, così l'uso dei depilatorii dev'essere assolutamente proscritto, perchè non è mai scevro d'inconvenienti, e perchè talvolta possono essere cagione anche di venefizio.

Premesse queste avvertenze, daremo ora la composizione di alcuni depilatorii più noti, e ciò per l'interesse che offrono nella storia dei cosmetici.

Rusma dei Turchi.

Questo depilatorio è conosciuto dai Turchi e dai Persiani anche coi nomi di *nuret*, *nurs*, *nurei*. Si prepara con

Calce viva	gr.	60
Orpimento o realgar	»	15

Si fanno bollire queste due sostanze con 500 grammi circa di liscivia alcalina. Per saggiarne la bontà vi s'immerge una piuma di piccione, e se le barbe di questa si distaccano facilmente, si giudica il depilatorio ben preparato.

Alcune volte si diminuisce, oppure si aumenta la dose dell'orpimento, secondo che si vuole più o meno attivo. Però esso è sempre tale, che riesce quasi sempre velenoso per pochi istanti stia a contatto colla pelle. Perciò si suole moderarne alquanto l'azione unendovi a caldo un ottavo circa di farina di frumento o di amido, in modo da convertirlo in una sorta di pasta.

I profumieri europei sogliono colorare in rosso colla robbia o con altre materie coloranti questo e simili depilatorii; vi aggiungono ancora essenze per dar loro un aspetto e un aroma più gradevoli.

Le pomate grasse depilatorie sono formate unendo midollo di bue, sugna e simili sostanze al rusma descritto.

Tra i depilatorii meno nocivi vi ha il seguente:

Calce viva	gr.	100
Radice d'iride in polvere	»	30

Si bagna la calce con poca acqua, in modo da convertirla in idrato polverulento, in seguito vi si mescola intimamente l'iride in polvere, e si applica la miscela dopo averne bagnata con acqua la quantità che si vuole adoperare.

Digitized by Google

DEPILATORII MODERNI (*chim. tecn.*). — I depilatorii antichi, a base di calce e di solfuro d'arsenico, se operavano con efficacia, tornavano nondimeno pericolosi, per l'ingrediente arsenicale da essi contenuto; onde fu pensato di trovarne altri, i quali producessero la depilazione, senza timore di gravi inconvenienti. A ciò vale principalmente il solfuro solforato di calcio, che possiede la proprietà di sciogliere peli, capelli, peluria, con rapidità grande, e compiutamente, in guisa tale da essere stato riconosciuto superiore al rusma dei Turchi e ad altri depilatorii con solfuro d'arsenico.

Il Martius ed il Boettger diedero la seguente ricetta pel depilatorio nuovo:

Calce recente, estinta e priva di acido carbonico	2 p.
Acqua	3 »

Se ne fa latte denso, pel quale si conduce a gorgogliare una corrente di gas acido solfidrico, fino a saturazione, agitando di frequente, acciò tutto l'idrato calcare possa reagire col gas solfidrico. Forma una poltiglia di colore verdognolo, pel ferro che si trova nella calce e che si solforò anch'esso; ha odore di ova putride; si separa col tempo in parte solida ed in parte liquida, che si devono poi mescolare nell'atto di usarne.

Quando occorre di metterlo in opera, se ne stende uno strato della grossezza di due o di tre millimetri sulla cute da depilare, ed ivi s'indurisce in termine di otto a dieci minuti. In allora si toglie lavando con acqua, e la pelle rimane pulita, meglio che con qualsivoglia rasoio, e senza aver sofferto irritazione di sorta. Siccome poi il depilatorio non distrugge il bulbo dei peli, perciò fa d'uopo che se ne replichi l'applicazione di mano in mano che i peli ricompaiono. Allorchè si appone sul labbro superiore e sul mento, si tura il naso con pezzuola affine di non ricevere l'odore spiacevole che si sprigiona dal solfidrato calcare.

Il depilatorio descritto opera eziandio sciogliendo le unghie, il crine di cavallo, le setole di maiale, il corno, le penne, l'osso di balena, e simili materie.

Boudet insegnò a prepararlo in polvere, conforme alla ricetta:

Solfuro di sodio	3 p.
Calce viva in polvere	10 »
Amido	10 »

Si mescolano insieme le tre sostanze polverizzate, e poi si stemperano con acqua nell'atto di usarle.

Reveil diede la seguente ricetta:

Solfidrato di calce in pasta sgocciolata	20 gr.
Glicerolito di amido	10 »
Amido	10 »
Essenza di cedro	20 goccie.

Si applica come i precedenti.

DERMATINA (*chim. min.*). — Forma delle croste o delle piccole masse reniformi, compatte, nel serpentino di Waldheim in Sassonia.

Analisi di Ficinus.

Silice	35,80
Allumina	0,42
Protossido di ferro	11,38
Protossido di manganese	2,25
Magnesia	23,70
Calce	0,83
Soda	0,50
Acqua	25,20

Verosimilmente non è che un miscuglio.

DESCLOIZITE (*chim. min.*). — Vanadiato di piombo, cristallizzato nel sistema ortorombico, che in piccoli cristalli di color bruno carico, o verde oliva, accompagna, in una ganga silicea, la piromorfite di alcune miniere piombifere dell'America del Sud. Durezza = 3,5; peso specifico 5,839. Nel tubo chiuso svolge acqua. Al cannello, sul carbone si fonde e si riduce in un globetto di piombo con scoria nera. Sciogliesi a caldo nell'acido nitrico allungato.

Analisi di Damour.

Acido vanadico	22,46
Protossido di piombo	54,70
» di rame	0,90
» di ferro	1,50
» di manganese	5,32
Acqua	2,20
Cloro	0,32
Sesquiossido di manganese	6,00

DESMINA (sin. *Ipostilbite*, *Pufferite*) (*chim. min.*). — È analoga assai alla stilbite. La cristallizzazione ne è indecisa, riducendosi a piccole concrezioni con struttura fibrosa o fibroso-raggiata. Appartiene al gruppo delle *zeoliti*, nella tribù dei silicati. Durezza = 3,5...4. Peso specifico 2,25. Lucentezza vitrea, talora brillante. Color bianco, o grigiastro. Diafana o translucida. Al cannello rigonfia, ma fonde difficilmente sugli spigoli. Attaccabile dagli acidi, dà silice gelatinosa.

I. *Varietà di Faroë*, analisi di Beudant. II. *Varietà di Bombay*, analisi di Haughton. III. *Varietà di Pufferite*, analisi di Bukeisen.

	I.	II.	III.
Silice	52,43	52,80	52,84
Allumina	18,32	17,12	16,30
Calce	8,10	7,89	11,19
Soda	2,41	2,35	—
Potassa	—	0,07	—
Acqua	18,70	18,52	17,16
	99,96	98,75	98,09

Si trova la desmina con altre zeoliti nelle roccie amigdaloidi di origine idroplutonica.

Digitized by Google

DESOSSALICO ACIDO, $C^6H^8O^9$ (*chim. gen.*). — Secondo le ricerche di Löwig, l'etere ossalico per trattamento con amalgama di sodio, in diverse condizioni, può fornire cinque acidi differenti, di composizione molto elevata. Egli ne descrisse due, cioè l'acido *glicomalico* (*vedi*) e l'acido *desossalico*.

In seguito l'azione dell'amalgama di sodio sull'etere ossalico fu studiata da altri chimici. Friedländer ottenne un acido che disse *acido glicolinico*, $C^2H^4O^4$, e riconosciuto in seguito da Eghis (1871) come *acido glicolico*. Brunner (1870) ripetendo le esperienze di Löwig giunse a risultamenti differenti.

Per ottenere l'acido desossalico si tratta l'amalgama di sodio (a 3 per 100 di sodio) con egual volume di ossalato d'etile secco, si agita spesso durante la reazione, tenendo raffreddato il recipiente. Si tratta poi il prodotto con acqua, indi con etere. La soluzione acquosa contiene, oltre l'ossalato di sodio, il sale sodico di un acido non esaminato, e dello *zucchero fermentescibile*. La soluzione eterea contiene l'etere desossalico. Evaporando a bagno maria, il residuo che si ottiene è formato da bei cristalli d'etere ossalico con una materia sciropposa che possiede la stessa composizione. Quell'etere è scomposto con potassa, ed il sale potassico neutralizzato con acido nitrico viene trattato con nitrato di piombo che fornisce un sale di piombo insolubile, dal quale infine, per iscomposizione con acido solfidrico, si consegue l'acido desossalico libero (Löwig, 1861).

L'acido desossalico è deliquescente, ed assai solubile nell'acqua e nell'alcole. Per ispontanea evaporazione si depone in una massa bianca cristallina. Ha sapore analogo all'acido tartrico (Löwig).

Secondo Löwig, la formola dell'acido desossalico è $C^5H^6O^8$.

Löwig nel 1862, per l'azione del calore, scompose l'acido desossalico in anidride carbonica ed acido racemico:

$$C^5H^6O^8 = CO^2 + C^4H^6O^6.$$

La stessa decomposizione avviene per ebollizione della soluzione acquosa, specialmente poi coll'aggiunta di poco acido solforico diluito. Per questo fatto alcuni chiamarono l'acido desossalico *acido racemocarbonico* (Löwig).

L'acido desossalico è un acido tribasico corrispondente ad un alcole pentatomico incognito (Kekulé):

$$\underbrace{C^5H^{12}O^5}_{\text{alcole incognito}} - \underbrace{C^5H^{10}O^6}_{\text{1° acido incognito}} - \underbrace{C^5H^8O^7}_{\text{ac. aposorbico di Dessaignes}} - \underbrace{C^5H^6O^8}_{\text{acido desossalico.}}$$

Forma dei sali neutri e acidi.

Il *sale neutro di potassio*, $C^5H^3K^3O^8$, è una massa gommosa che difficilmente cristallizza. Un *sale acido di potassio*, $C^5H^4K^2O^8$, si separa a poco a poco in cristalli, mescolando la soluzione del sale neutro con acido acetico. Il *desossalato neutro di ammonio* cristallizza difficilmente.

Il *sale di calcio*, $(C^5H^3O^8)^2Ca + H^2O$, quello di *bario* e di *piombo* sono precipitati bianchi. Il *sale neutro d'argento*, $C^5H^3Ag^3O^8$, è ottenuto per doppia decomposizione dal sale neutro di potassio; il *sale acido di potassio* dà col nitrato d'argento un *sale d'argento acido* $C^5H^4Ag^2O^8$ (Löwig).

Desossalato d'etile, $C^5H^3(C^2H^5)^3O^8$. — Per la sua preparazione, vedi più addietro.

È in grossi cristalli lucenti; solubile in alcole, etere ed acqua (1 p. in 10 d'acqua a 16°). Fonde a 85° e si solidifica a 80°. Sublima in gran parte indecomposto. Scaldando lungo tempo a 140-150° l'etere cristallizzato, si cambia in una modificazione sciropposa non cristallizzabile.

La sua soluzione impedisce la precipitazione dei sali di rame colla potassa, e col riscaldamento si ottiene un precipitato d'ossidulo di rame. Reazione identica del glucosio. Per l'azione degli alcali si sdoppia in alcole etilico e acido desossalico. L'etere desossalico scaldato in vasi chiusi con acido solforico diluito si trasforma in acido racemico ed alcole, con sviluppo d'anidride carbonica (Löwig).

L'acido desossalico si distingue dall'acido racemico perchè l'ammoniaca precipita istantaneamente in fiocchi bianchi il suo sale di calcio sciolto nell'acido idroclorico. Il racemato di calcio invece, nelle stesse condizioni, si separa lentamente sotto forma cristallina (Löwig).

Tutto ciò che sin qui abbiamo esposto intorno all'acido desossalico, si riferisce ai lavori di Löwig. Brunner riprese quest'argomento nel 1870. Esso fra i prodotti dell'azione dell'amalgama di sodio sull'etere desossalico non rinvenne lo zucchero fermentescibile indicato da Löwig.

Secondo Brunner, l'acido desossalico è esatomico e tribasico $= C^6H^8O^9$, e prende origine nel modo seguente: L'acido ossalico prima si trasforma in acido gliossilico:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + H^2 = H^2O + \underbrace{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CHO \end{matrix}}_{\text{ac. gliossilico.}}$$

il quale essendo di natura aldeidica, si polimerizza facilmente e di nuovo fissa H^2:

$$3\left(\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CHO \end{matrix}\right) + H^2 = \underbrace{C^6H^8O^9}_{\text{ac. desossalico.}}$$

Ammettendo per l'acido citrico la formola:

Google

$$\begin{array}{l} CH^2-CO.OH \\ | \\ CH\ -CO.OH \\ | \\ HO-CH\ -CO.OH \end{array}$$

l'acido desossalico sarebbe considerato come acido diossicitrico e quindi

$$\begin{array}{l} HO-CH-CO\ OH \\ | \\ HO-C-CO.OH \\ | \\ HO-CH-CO.OH \end{array}$$

La soluzione acquosa dell'acido desossalico, secondo Brunner, si scomporrebbe, coll'evaporazione, in acido racemico ed acido gliossilico:

$$C^6H^8O^9 = \underbrace{C^4H^6O^6}_{\text{ac. racemico}} + \underbrace{C^2H^2O^3}_{\text{ac. gliossilico.}}$$

Trattando il desossalato d'ammonio con carbonato di potassio, evaporando e saturando con acido acetico, si ottiene un composto $C^5H^4K^2O^8+H^2O$, che è il sale analizzato e descritto da Löwig come desossalato acido di potassio; da questo composto Löwig preparò altri sali che, analizzati, lo condussero per l'acido desossalico alla formola *erronea* $C^5H^6O^8$. Questo è un prodotto di decomposizione dell'acido desossalico, che genera contemporaneamente anche acido acetico:

$$2C^6H^8O^9 = 2C^5H^6O^8 + C^2H^4O^2.$$

Il sale di piombo analizzato da Brunner è identico con quello ottenuto da Löwig.

Brunner analizzò i sali seguenti:

Desossalato d'ammonio, $C^6H^5(AzH^4)^3O^9+H^2O$. Cristalli incolori facilmente alterabili.

Desossalato di bario, $C^6H^4Ba^2O^9+3H^2O$, amorfo.

Desossalato di piombo, $C^6H^4Pb^2O^9+2H^2O$, amorfo.

Desossalato d'argento, $C^6H^4Ag^4O^9+H^2O$, è facilmente alterabile.

Come si vede, l'acido desossalico può funzionare anche come tetrabasico. Secondo lo stesso Brunner, esistono due modificazioni isomere di etere desossalico, uno cristallizzato e l'altro amorfo, come d'altronde aveva trovato anche Löwig.

DESTRINA, $C^6H^{10}O^5$ (*chim. gen.*). — È il prodotto di una data trasformazione molecolare, a cui soggiace la materia amidacea, trasformazione la quale si opera:

1° per influsso del calore a 160° all'incirca, operando a secco; quando interviene l'acqua si compie a 150°;

2° per l'azione dell'acido solforico diluito sull'amido, verso 90°, continuando lo scaldamento sinchè il liquido non piglia coll'iodio che il colore rosso vinoso: in questo caso suole la destrina essere accompagnata da una proporzione più o meno grande di glucosio;

3° mescendo 1000 p. di amido secco con 2 p. di acido nitrico a 36° Baumé, diluito con 300 p. di acqua, e scaldando progressivamente fino a rendere secca la mescolanza, e conservare in tale stato per un'ora e mezzo, a temperatura di 110 a 120°;

4° per influsso della diastasia, ossia di un'infusione di orzo germogliato e macinato, quando si tenga tra 70 e 75°, facendo attenzione che non si oltrepassi il limite della reazione eccitata dall'iodio sull'amido, e portando la temperatura, in allora, fino a bollitura affine d'impedire che non succeda la formazione del glucoso.

È la destrina un corpo solido, incoloro, amorfo, solubile in qualsivoglia proporzione nell'acqua, con cui forma un liquido denso, vischioso e trasparente. Si scioglie nell'alcole diluito, ma non nell'assoluto, che anzi la precipita fioccosa o viscida dalle soluzioni acquose. Il suo potere rotatorio è di +138°,68 stando al Payen, o di 176° stando al Béchamp.

Quando rimane per evaporazione dei liquidi acquosi ha l'aspetto della gomma arabica, da cui frattanto si può discernere, perchè coll'acido nitrico dà nascimento ad acido ossalico senza acido mucico. Se poi fu preparata tenendo l'amido e la fecola secchi a 200°, ovvero coll'acido nitrico, ha l'aspetto di una polvere bianca o giallognola.

Coll'iodio piglia colore rosso-vinoso, con che si distingue dall'amido solubile, che invece s'inazzurra (1). Prontamente si converte in glucoso o per mezzo della diastasia a 60°, o dell'acido solforico diluito a 100°, con fissazione di una molecola d'acqua secondo l'opinione di Payen:

$$\underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{destrina}} + H^2O = \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{glucoso.}}$$

Alcalizzandone la soluzione fortemente, aggiungendo un sale rameico e scaldando ad 85°, sorviene riduzione con posatura di protossido rosso di rame.

Facendola reagire con un misto di acido nitrico fumante e di acido solforico concentrato, si converte in dinitrodestrina, sostanza solubile nell'acqua e precipitabile dall'acido solforico.

Si scioglie nell'anidride acetica a 150° e dà origine alla destrina triacetica:

$$\underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{destrina}} + \underbrace{3C^2H^4O^2}_{\text{anidride acetica}} = \underbrace{C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5}_{\text{destrina triacetica}} + \underbrace{3H^2O}_{\text{acqua}}$$

derivato che si forma eziandio tra l'anidride acetica e l'amido a 160°. Esso è insolubile nell'acqua, so-

(1) Alcuni chimici affermano che la destrina pura non è colorabile dall'iodio. La tinta del rosso vinoso darebbe segno di una rimanenza di amido non trasformato.

Digitized by Google

lubile nell'acido acetico cristallizzabile, d'onde viene precipitato dall'acqua in fiocchi bianchi ed amorfi. Gli alcali caustici agiscono a decomporla in acido acetico e destrina rigenerata, con fissazione d'acqua:

$$\underbrace{C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5}_{\text{destrina triacetica}} + 3H^2O = \underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{destrina}} + \underbrace{3C^2H^4O^2}_{\text{acido acetico.}}$$

Quando si versa una soluzione alcolica e calda di barita in altra, acquosa, di destrina, se ne ha un precipitato bianco e copioso di destrina baritica, contenente 46,7 per 100 di barita, insolubile nell'alcole, solubile nell'acqua calda.

In soluzione acquosa la destrina precipita l'acetato di piombo ammoniacale ed il percloruro di stagno; non precipita l'acetato neutro ed il basico di piombo.

DESTRINA ANIMALE (*chim. gen.*). — Con questo nome intendiamo di designare la destrina che fu estratta dalla carne o dal fegato di animali. Limpricth operò su 100 chil. di carne di cavallo giovane per estrarne la creatina, indi svaporò le acque madri, che deposero materie gelatinose, le quali furono raccolte sopra un feltro, ridisciolte nell'acqua e riprecipitate col mezzo dell'alcole. Replicando più volte le soluzioni acquose e le precipitazioni alcoliche, fornirono in ultimo una polvere di un bianco splendente, che trovò non essere che destrina. L'acqua madre concentrata, d'onde le materie gelatinose si erano depositate, mescolata con alcole, fornì pure quantità notevoli di destrina, tanto da averne in complesso 400 grammi.

Operando sulla carne di un altro cavallo, non ve ne riscontrò nè molto nè poco, ma avendo sottoposto a sperimento il fegato del cavallo stesso, ne estrasse una quantità considerevole, in cambio della materia glicogenica.

Per accertarsi che fosse vera destrina, ne esaminò accuratamente le proprietà caratteristiche. Il suo potere rotatorio specifico fu di $(\alpha) = 150°$ a destra; mista con formaggio e creta calcare e tenuta in luogo caldo, fornì acido lattico comune, in quindici giorni di fermentazione. In contatto colla scialiva o fatta bollire coll'acido solforico diluito, si trasformò in glucoso destrogiro $[\alpha] = 52°,8$, ma che non si potè ottenere cristallizzato.

DESTRINA (*chim. tecn.*). — L'amido, la fecola per opera del calore, degli acidi, della diastasia si trasforma in una sostanza gommosa, solubile, che ricevette un numero notevole di applicazioni, dacchè possiede le qualità glutinose, appiccaticce ed apparecchianti della gomma arabica, senza averne il prezzo troppo costoso, per cui la sua fabbricazione divenne industriale e si fa in grande.

Ebbe nomi diversi, di *leicomo*, di *amido torrefatto*, di *gommelina*, di *gommeina*, di *gomma indigena*, e, conforme al metodo di sua preparazione, ha caratteri ed usi alquanto diversi. Payen la distingue principalmente in due sorta, in *leicomo* ed in *destrina* propriamente detta.

Fabbricazione del leicomo. — Si fabbrica il leicomo col semplice sussidio del calore, e coll'intermezzo dell'acido nitrico; nel primo caso è colorato più o meno dal giallo al bruno; nel secondo riesce bianco e polveroso e più solubile.

Il leicomo che si ottiene col mezzo del semplice calore si chiama più comunemente *amido torrefatto*, ed occorre che il grado di temperatura non oltrepassi i 200° centigr. Affine di non valicare al di là i termini indicati, si usano modi diversi. In qualche officina si ha un cilindro di lamiera di ferro, del diametro di 3 a 4 decim., e della lunghezza di 3 a 4 metri, che gira intorno ad un asse, ed è posto al di sopra di un focolare, con alcuni gradi di inclinazione all'orizzonte. Il focolare sta sotto la parte inferiore del cilindro, ed i prodotti che si svolgono dal combustibile scorrono per un canale che involge il cilindro per tutta la lunghezza, il qual cilindro è aperto ai due estremi, in guisa che dal più alto si fa cadere l'amido in polvere, mentre esce dall'inferiore già torrefatto. Il grado della temperatura non è misurato dal termometro, ma si arguisce dal colore che prende l'amido nella torrefazione, e quale si osserva nell'uscire dal basso. Dee avere una tinta giallognola ed uniforme, onde i granelli non mostrino quello screziato che appare allorchè una parte sia più abbrustolita, ed altra meno. La pratica nel regolare l'attività della combustione nel focolare, e nel tenere proporzionata la rapidità onde gira il cilindro, acquistata coll'esercizio, fa che il prodotto rimanga ben torrefatto, quale appunto abbisogna per le applicazioni a cui è destinato.

Altri preferiscono, per la certezza maggiore di una temperatura precisa e costante, di operare entro una specie di forno, nel quale è diretta una corrente di aria, mantenuta prossimamente a 200°, coll'amido o la fecola contenuti in cassette di ottone, in istrati dell'altezza di 3 a 4 centim. Per la torrefazione l'amido riceve una tinta bruniccia, segno che in gran parte fu convertito già in destrina. L'aria così circolando, distribuisce il calore con maggiore uniformità, nè si ha da temere, quello che succede nel cilindro, che, cioè, per una qualche parte la cottura sia oltrepassata ed in altra non raggiunta appieno. La fig. 138 fa vedere la disposizione interna del forno a cui alludiamo. A è il focolare in cui si brucia il combustibile, alimentandovi un fuoco moderato; i prodotti della combustione hanno sfogo per apposito camino che li mena via. L'aria, che si riscalda tutto all'intorno del focolare, sale per B nella stufa B, C, D e vi circola, per indi ridiscendere

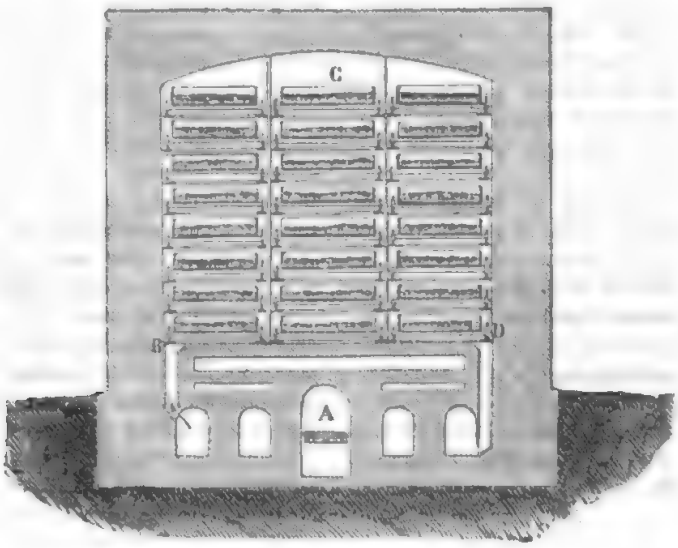
in D, e nuovamente riscaldarsi sopra il focolare, e riandare per B. Così muovendosi continuamente, comunica il calore concepito all'amido posto nelle cassette, e raffreddata torna a riceverne; conservando una temperatura equabile e distribuita regolatamente, purchè l'alimento del combustibile in A sia condotto colle diligenze necessarie.

Una terza maniera con cui si ottiene un grado di calore più sicuro, nè minore nè maggiore del voluto, consiste nell'abbrostire l'amido in un recipiente o specie di caldaia, che si tiene immersa in bagno di olio, che agevolmente si può scaldare a 200° cent. Coll'aiuto di un agitatore si smuove l'amido di continuo, acciocchè venga di mano in mano in contatto delle pareti della caldaia, e così finisca per ricevere il calore con eguaglianza.

Quando l'amido torrefatto rimane colorito troppo in bruno, per essere stata spinta la torrefazione al di là dell'occorrente, potrebbesi scolorire in parte mediante un lavacro con alcole.

Ma il leicomo bruno, per cagione della tinta, non potrebbesi usare in tutti quei casi nei quali importa che il prodotto sia incoloro; per cui Payen immaginò un'altra maniera di prepararlo, valendosi della facoltà trasmutatrice posseduta sull'amido dall'acido nitrico. La stufa o camera ad aria calda entro cui si procede alla destrinazione è quale fu rappresentata dalla figura precedente. Si prendono 1000 chilogr. di fecola secca e si bagnano con 300 chilogr. di acqua in cui furono disciolti 2 chilogr. di acido nitrico della densità di 36° B., mescolando esattamente, e portando in seccatoio all'aria libera. Al-

Fig. 138.



lorquando la massa dell'amido sia secca in modo che si spezzi da sè, si divide, si polverizza con una specie di spatola, poi si empiono della polvere i cassettini di ottone, stratificandola fino all'altezza di 3 a 4 centim., e poi si fanno entrare, ciascuno per volta, nella camera o stufa, introducendoli per finestrelle all'uopo, che sono da uno dei lati, indi chiudendole. Si scalda ad una temperatura di 110 a 120°, e l'operazione dura dalle 2 ore alle 2 ore $^1/_2$, tempo occorrente perchè l'amido sia convertito in leicomo o destrina. Qualora si tenesse il calore ad un grado più basso, cioè ai 100°, in allora per riuscire all'effetto si dovrebbe protrarre l'azione del calore per 4 ore all'incirca; ad un grado più elevato, cioè a 130°, basterebbero da 30 a 40 minuti. È manifesto adunque che la reazione procede più o meno rapidamente a norma della temperatura concorrente.

Avendosi una stufa capace di 24 cassette, ciascuna delle quali porti 10 chilogr. di amido, e replicando l'operazione sei volte nell'intera giornata, cioè in 24 ore, si otterranno 1440 chilogr. di leicomo. Il quale esce polveroso, bianco, coll'aspetto che aveva l'amido prima di essere trasformato, e senza che contenga nè glucoso nè traccie di acido nitrico, come osservò il Knapp, perchè l'acido volatilizza e si disperde per l'azione del riscaldamento.

Preparato che sia il leicomo, si estraggono le cassette dalla stufa, e si versa entro truoghi ampii, piani e poco profondi, fatti di muratura, acciò vi si raffreddi. Nel raffreddamento assorbe umidità dall'aria, e cresce di 2 a 3 per 100 del suo peso. Per conservarlo e porlo in commercio si chiude entro barili, seccati accuratamente, e cerchiati di ferro, le cui giunture nell'interno furono chiuse con liste

Digitized by Google

di carta spalmate di trementina, per evitare il pericolo che ne trapeli dai punti ove le doghe non combaciassero perfettamente.

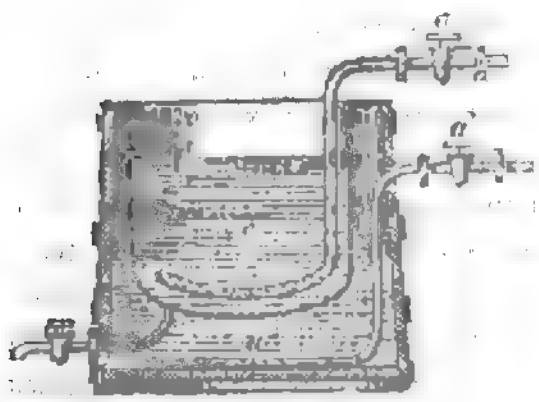
In cambio dell'acido nitrico si può usare il cloridrico, osservando le proporzioni di 500 chilogr. di fecola, 125 di acqua ed 1 litro di acido cloridrico. Si fa mescolanza intima e si secca per 48 ore in istufa tenuta al grado di 55 a 60°; indi si stende entro cassette di zinco, aventi 60 centim. di lunghezza, 40 di larghezza e 5 di profondità; gli strati devono avere la grossezza di 4 centim. Si opera nel forno già descritto in precedenza (fig. cit.), la cui temperatura è portata tra 110 e 120°, e mantenuta tale per 4 ore continue. La destrina così preparata ha in commercio il nome di *gommelina*.

Anche coll'acido solforico si riesce ad effetto somigliante. Si scioglie 1 chilogr. dell'acido in 125 di acqua, e si mesce intimamente, mediante ordigno meccanico, con 500 chilogr. di fecola, poi si espone a temperatura di 50 a 60° cent. per 6 ad 8 giorni, entro cassette di latta, di 50 centim. di lato per 10 centim. di profondità. Variando le dosi dell'acido, si riesce a conseguire un prodotto più o meno solubile; più l'acido è in copia, più la solubilità va crescendo.

Destrina. — Questa qualità di destrina non si compone di solo amido convertito in gomma, poichè contiene eziandio una certa proporzione di glucoso, il quale s'ingenera durante la destrinazione. L'agente modificatore è la *diastasia* (*vedi*) quale è contenuta nell'orzo germogliato.

L'operazione si compie, seguendo le norme date dal Payen, nella maniera che stiamo per descrivere. Si ha a tale effetto una caldaia di doppio fondo (fig. 139) e divisa in due scompartimenti concentrici, in uno dei quali, cioè in *a*, si contiene acqua

Fig. 139.



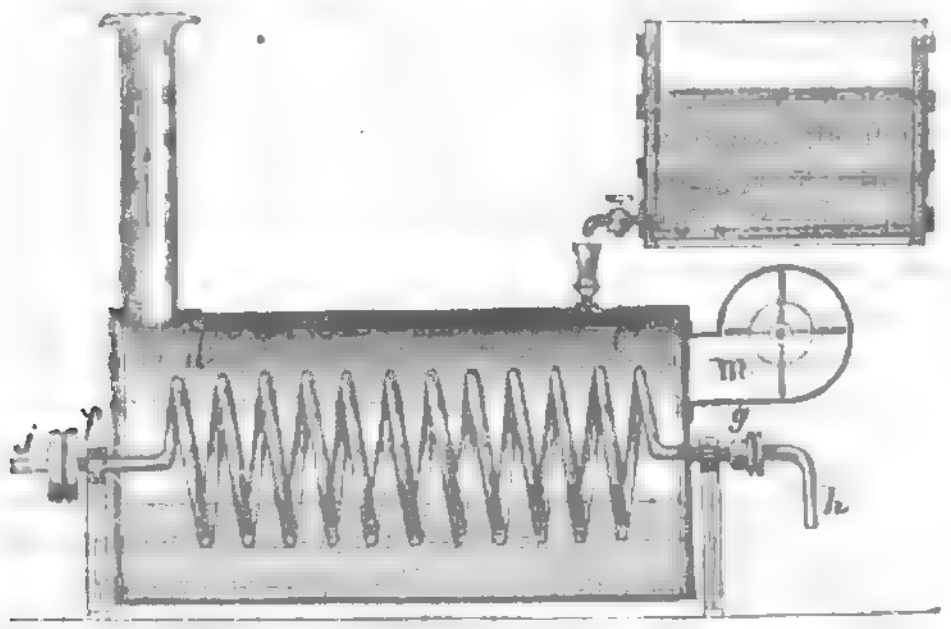
semplice, che si scalda col mezzo di una canna che porta vapore caldo *n* si connette con un generatore, tra cui si può aprire e chiudere la comunicazione con una chiave *a'*. Nella caldaia interna *c* si versa pure acqua fredda, che pure si può scaldare col mezzo di un secondo condotto del vapore, il quale ora si chiude, ora si apre colla chiavetta *c'*. Sul fondo la caldaia *c* porta un tubo, che attraversa la caldaia esterna, e n'esce fuori, per estrarre il liquido di *u* ogniqualvolta si abbia bisogno.

Quando si vuole procedere alla operazione, si prende dell'orzo germogliato, quale si prepara per la fabbricazione della *birra* (*vedi*), ridotto in farina; si stempera con acqua fredda, e si versa nella caldaia *c*. Quell'orzo contiene già la diastasia formata e dell'amido non modificato, almeno per buona parte. Si scalda l'acqua della caldaia esterna, recandone la temperatura a 75°, ed allorquando il liquido della caldaia interna ha concepito un egual grado di calore, vi si versa dell'amido o della fecola, stemperandola di mano in mano che si va liquefacendo. Per cogliere il punto in cui si deve cessare, si prendono due o tre goccie del liquido e si fanno cadere in vetrino da orologio; vi si aggiunge vicino una goccia di soluzione acquosa d'iodio, si mescola e si osserva la reazione che ne procede. Se abbiasi colorazione azzurra, la fecola non è convertita per intero, ma se la tinta è di un rosso vinoso, in allora non si ha che destrina. In allora è necessario che si inalzi la temperatura fino all'ebollizione, affine di distruggere l'efficacia della diastasia, la quale senza ciò continuerebbe ad operare, trasformando la destrina in glucoso; ed a tale oggetto s'inietta direttamente nella caldaia interna un getto di vapore caldo, aprendo la chiavetta *c'*. Non appena il liquido abbia raggiunto il grado della bollitura, si spilla sopra un feltro, d'onde scola in un tino che gli è sottoposto, e che sta contemporaneamente al di sopra di una caldaia cilindrica, tino che si vede nel disegno (fig. 140) più in alto della detta caldaia. Il liquido scende adunque nella caldaia per mezzo dell'imbuto innestatovi di sopra; ed è scaldato da un serpentino orizzontale *d c*, in cui circola un afflusso di vapore, introdotto per *h*, ed uscente per *j*, d'onde l'acqua condensata ritorna al generatore. Due cuscinetti in *f* ed in *g* a foggia di scatola stoppata, mentre impediscono al vapore di uscire, danno modo nel tempo stesso di mantenere in moto il serpentino, il quale adempie al duplice uffizio di riscaldatore e di agitatore, in quanto che girando colle sue spire, ed avendole ora in alto, ora in basso, sbatte il liquido e ne rinnova di continuo la superficie. Una corrente di aria continua si rinnova entro la caldaia, e lambe la superficie del liquido; v'è spinta dal ventilatore *m*, ed esce, poi s'inalza all'estremo opposto della caldaia stessa, poco distante da *d*. Colle disposizioni descritte si accelera l'evaporazione e si mantiene la temperatura presso a 100°, con che si preserva il prodotto da quelle facili alterazioni che conseguirebbero qualora durasse a lungo la concentrazione ed il calore salisse ad un grado superiore di troppo a quello dell'acqua bollente.

La concentrazione può essere spinta fino al punto da averne uno sciloppo denso, vischioso, da mettere in commercio qual è, e più o meno ricco di glucoso, secondo che si protrasse più a lungo l'azione commutatrice della diastasia.

Lo sciloppo di destrina, preparato come si espose, è preferito a quello che si fabbrica coll'acido solforico, perchè più salubre, di gusto più aggradevole e non contenente solfato di calce. Quanto poi all'orzo germogliato che si raccoglie sul feltro, si tiene in conto, perchè serve come un buon alimento pel bestiame. Si può ridurre la destrina a consistenza solida, ed in allora si fa cadere lo sciloppo entro cassette di latta, larghe e poco alte, che si collocano entro stufa scaldata a 50° e ventilata da una corrente di aria calda. Quasi seccata che sia, si taglia in pezzi, che indi si rompono in pezzetti minori e si continuano a seccare per tre o quattro giorni.

Fig. 140.



Lo sciloppo di destrina riesce talvolta di tale densità, che fluisce a grande stento, tanto da potervi far galleggiare un areometro a piacere; da ciò gli venne il nome di *sciloppo imponderabile*, perchè col detto strumento non se ne può determinare il peso specifico. E si noti che costa meno che non quello che si fabbrica col mezzo dell'acido solforico, e che torna più acconcio per la preparazione della birra. Non è da tacere che riesce alquanto colorato, mentre quello fatto coll'acido solforico appare quasi incoloro; ma ciò non arreca inconvenienti nè pel gusto nè pel colore stesso, dacchè, usandolo per le birre, queste, come si sa, hanno sempre un gialliccio che pende più o meno al bruno.

Payen, per dimostrare la differenza di prezzo tra i due sciloppi fatti colle due maniere diverse, pubblicò i particolari della spesa occorrente per le rispettive fabbricazioni:

Sciloppo fatto coll'acido, per 100 chilogr. di fecola:

Acido solforico, 2 chil. a 15 lire i 100 chilogr. . .	L. 0,30	40 centesimi.
Creta calcare, 2 » 2 » » . .	» 0,04	
Perdita di sciloppo nel solfato di calce.	» 0,05	

Sciloppo fatto coll'orzo germogliato per 100 chil. di fecola:

Orzo germogliato 15 chil., a 20 lire per 100 chil.	L.	3,00
Si deducono 7 chil. di sciloppo prodotti dall'orzo a 32 lire per 100 chil.	L. 2,24	2,74
40 chilogr. di residuo, calcolati in 5 lire per 100 chil.	» 0,50	
Spesa scoperta	L.	0,26 cent.

Destrina mista. — Daremo qui alcuni processi, coi quali alla destrina suole essere aggiunta qualche altra materia per accrescerne la densità o ad altro scopo.

Thomas immaginò il modo seguente di operare: si prendono 1200 litri di acqua, 15 chilogr. di orzo germogliato, ridotto in polvere fina, e 300 chilogr. di fecola di patate o di altra qualità di amido; si stempera in grande caldaia di rame la fecola nell'acqua, e si porta a temperatura di 48° cent., finchè

Digitized by Google

sia trasformata in salda. In allora si aggiunge l'orzo germogliato e polverizzato, e di più una certa quantità di mucilagine di semi di lino, preparata da una quantità di semi corrispondente alla metà in peso dell'orzo. Qualora si oltrepassassero i limiti per la proporzione dell'orzo, si otterrebbe troppo glucosio insieme colla destrina, e questa riuscirebbe colorata. La mucilagine dei semi di lino è aggiunta acciò il prodotto possegga maggiore vischiosità del consueto.

Si cresce il calore nella caldaia fino a che il miscuglio giunga tra i 50 ed i 60° centigr., e si mantiene tale, ad avere la fecola sciolta e fluidificata; indi si cresce ancora fino a 75°, smuovendo la materia e saggiando di quando in quando coll'iodio. Quando la reazione non è più all'azzurro e passò in contraccambio al rosso vinoso, si spinge il calore rapidamente, acciò il liquido cominci a bollire, poi si versa in altro recipiente, nel quale si tiene in quiete per 16 a 18 ore. Ivi si rischiara, e, ad impedire che non fermenti, vi si sciolgono 10 grammi di allume. Si decanta dalla posatura; si fa svaporare; si scalda lentamente fino a bollitura, acciò coaguli l'albumina dell'orzo e dei semi di lino, ed il liquido diventi limpido. Togliesi la schiuma che si raccoglie in alto, e si concentra, cessando a quel punto in cui si forma pellicola alla superficie.

Quando si ha da vendere in tale stato, giova spalmare con essenza di trementina l'interno dei vasi in cui si deve conservare, perchè con questo mezzo se ne impedisce la fermentazione.

In Inghilterra si suole unire alla materia da destrinizzare o latte sbutirrato, o latte inacidito, affine di darle più corpo. Si prende fecola di patate, o amido di cereali, od anche farina di frumento qual è, e si seccano accuratamente ad una tale temperatura, che ne rimanga espulsa l'umidità, senza tuttavia che si produca torrefazione. Ciò fatto, si mescola con $^1/_4$ in peso di latte sbutirrato (1), cioè da cui fu tolta la parte butirracea, ovvero anche di latte inacidito, e si fa passare la mescolanza per setaccio; così sfarinata si secca a blando calore, indi si sottopone a torrefazione leggiera, fino a che abbia assunto una tinta giallognola o bruniccia. La trasformazione dell'amido in destrina si opera in parte per l'azione dell'acido lattico e in parte per l'intervento del calore. Essendo molto addensata, giova specialmente per l'impressione dei colori nella stampa delle tele.

Hunt modificò alquanto il processo ora descritto. Si mescolano 1000 chilogr. di farina di frumento secca con 272 litri di latte sbutirrato, si secca la mescolanza e si porta a torrefazione fino ad un grado conveniente. La destrina che ne risulta è solubile nell'acqua, e la soluzione fattane non inacidisce. Il glutine del frumento e la caseina del latte divennero pure solubili per opera dell'acido lattico. Ha un potere agglutinativo superiore a quello del leicomo e delle altre destrine, poichè ne basta una parte per una parte e mezza delle altre nell'addensamento dei colori.

Modo di dosare la destrina quando è in mescolanza collo zucchero. — Gentele descrisse un metodo facile per dosare la destrina a cui sia mescolata della materia zuccherosa, o glucoso, valendosi a tal uopo di un liquido contenente 1 p. di prussiato rosso di potassa e $^1/_2$ p. d'idrato di potassa. La destrina (ed anche lo zucchero di canna) non agisce su questo liquido, in quanto che non lo scolorisce nè a temperatura ordinaria, nè a quella dell'ebollizione; ma se ripetesi la prova con una soluzione di glucoso, e si scalda a 60°, il colore scompare rapidamente; aggiungendo nuova dose di reattivo, il colore seguita a dileguare finchè vi sia glucoso non decomposto; in ultimo, scaldando fino a 80°, si eccitano le ultime porzioni del glucoso a decomporsi, ed allorchè questo sia distrutto affatto, poche altre goccie del reattivo tingono di giallo permanente la soluzione.

Per operare l'assaggio si divide in due parti la soluzione di destrina zuccherosa da esaminare, vi si aggiunge del reattivo di Fehling (soluzione cupricopotassica) e si determinano insieme la destrina ed il glucoso dalla quantità di reattivo che ne rimane decomposto.

L'altra porzione è alcalizzata colla soda; vi si aggiunge a goccie il reattivo di Gentele, scaldando a 60° e indi ad 80° c. finchè le ultime goccie diano un coloramento giallo permanente, e dalla proporzione del reattivo decomposto si deduce quanto vi si conteneva di glucoso. Questo reattivo fu preparato dall'autore collo sciogliere 10$^{gr.}$,980 di prussiato rosso puro e 5$^{gr.}$,5 d'idrato di potassio in 100 c. c. di acqua, e col mezzo di tre esperienze consecutive verificò che equivalgono ad 1 gr. di zucchero di canna puro, trasformato in glucoso mediante la soluzione in 40 c. c. di acqua, l'aggiunta di 0$^{gr.}$,250 di acido cloridrico concentrato, e lo scaldamento per 10 minuti, in bagno maria, tra i 54 e 55° c. Tutto lo zucchero rimane distrutto, e similmente rimane scolorato tutto il prussiato rosso. Ora, siccome 1 gr. di zucchero di canna corrisponde ad 1$^{gr.}$,039 di glucoso, perciò sarà facile, con un semplice calcolo, dalla quantità del reattivo scolorato dedurre quanto di glucoso era in mescolanza colla destrina.

Esame delle varie qualità delle destrine commerciali. — La destrina ottenuta per torrefazione o col solo calore o col sussidio dell'acido nitrico (il leicomo) e quella che si fabbrica coll'aggiunta di materie agglutinanti sono richieste e preferite per

(1) Altri dicono di siero di latte, ma con poca esattezza.

Digitized by Google

dare l'apparecchio ai tessuti, e per addensare i colori che s'imprimono nella stampa delle tele; insomma fanno ufficio di gomma. Le altre qualità che si preparano col mezzo della diastasia od orzo germogliato, ovvero colla bollitura della fecola nell'acido solforico molto diluito, sono adoperate per la fabbricazione della birra, quindi poco importa se di qualità appiccaticcia, dovendo anzi essere trasformate parzialmente in glucoso, ed atte a subire la fermentazione alcolica. Quindi hanno necessariamente qualità differenti; e particolarmente si hanno parecchie varietà in quelle della prima classe, ora volendosi che siano solubili per intero, ed ora che, piuttosto di sciogliersi, si rigonfino nell'acqua e rimangano dense e vischiose.

Forster, per determinare la proporzione degl'ingredienti nelle destrine commerciali, ne provvide di diversa origine, esaminando in modo speciale quelle che portano i nomi di leicomo, gommelina, amido torrefatto; circa alle destrine zuccherose, dicemmo già come si debba procedere alla loro analisi, seguendo il processo di Gentele.

Il metodo analitico di Forster si eseguisce nel modo che ora descriveremo. Si prende un dato peso della sostanza e si pone in canna di vetro che sta immersa in bagno d'olio a 110°, indirizzando nel frattempo entro la canna una corrente di aria seccata sull'acido solforico. Si continua a scaldare ed a mantenere l'afflusso dell'aria secca, finchè durante le tre ultime ore si riconosca che non succede più perdita di peso. Così facendo, si ha il quantitativo dell'umidità che la destrina conteneva. Bastano per tale ricerca 3 gr. all'incirca di destrina.

Si pesano, dopo ciò, 50 gr. dello stesso prodotto in istato naturale e si stemperano in 500 gr. d'acqua. Supponendo che l'acqua igroscopica della sostanza fosse stata trovata di 13.89 per 100, si avrebbero nella mescolanza 43gr.,055 di destrina perfettamente secca, e 506gr.,945 di acqua. Si feltra, se ne determina il peso specifico per avere a un di presso la proporzione della materia disciolta, poscia se ne prende una certa quantità, da 4 a 5 gr., si svapora e si secca entro il cannello di vetro, come fu esposto pel dosamento dell'umidità nella destrina, e dal peso del residuo si deduce quanta la materia tenuta in soluzione dall'acqua. Suppongasi di avere pesato 4gr.,006 del liquido, che abbia fornito un residuo di peso costante a 110°, corrispondente a 0gr.,243, e si avrà trovato che vi era il 6,07 per 100 di materia solubile e 93,93 di acqua; per conseguenza, che dei 50 gr. della destrina trattata coll'acqua se ne sciolsero 32gr.,76, ovvero 65,52 per 100.

La destrina esaminata, conoscendo le proporzioni dell'acqua igroscopica e delle materie solubili, determinate direttamente, e della materia insolubile calcolata per differenza, sarebbe formata da:

Materie solubili	65,52
» insolubili	20,50
Acqua igroscopica	13,89
	99,91

La materia insolubile suole constare per lo più di amido non trasformato.

Ma siccome vi si riscontra del glucoso in proporzione più o meno notevole, e il glucoso modifica le qualità delle destrine gommose, perciò Forster crede opportuno che se ne debba riconoscere la quantità centesimale, col mezzo di un assaggio speciale, valendosi del reattivo di Fehling, il quale è talmente composto che 10 c. c. di esso equivalgono a 50 milligr. di glucoso. La materia zuccherina è tra le parti solubili, e perciò deve essere cercata nel liquido feltrato.

Quando si tratta di destrine brune, è difficile o quasi impossibile che si colga il punto di scoloramento del reattivo cupro-potassico, e in detti casi il Forster preferì di raccogliere il protossido di rame precipitato, lavarlo, seccarlo, pesarlo, e dal peso dedurre la proporzione del glucoso, tenendo a calcolo che un equiv. di glucoso corrisponde a cinque equiv. della sostanza zuccherina, cioè 180 p. del primo a 357 del secondo.

Le destrine esaminate nella maniera mentovata dal Forster furono sei, e fornirono i dati seguenti:

Componenti	1. Destrina *prima* di Langensalza	2. Amido torrefatto bruno	3. Destrina bruna	4. Gommelina	5. Destrina vecchia	6. Amido torrefatto di colore chiaro
Destrina.	72,45	70,43	63,60	59,71	49,78	5,34
Glucoso	8,77	1,92	7,67	5,76	1,42	0,24
Materie insolubili . . .	13,14	19,97	14,51	20,64	30,80	86,17
Acqua igroscopica . . .	5,64	7,68	14,23	13,89	18,00	7,75
	100,00	100,00	100,01	100,00	100,00	99,50

Dalla tabella riferita apparisce come siano molto variabili da una destrina all'altra le proporzioni delle materie solubili, delle insolubili, dell'acqua e dello zucchero; come quella di Langensalza sia la più ricca di materie gommose e zuccherose, e la più povera d'acqua; come nella destrina vecchia le zuc-

Digitized by Google

chero si trovi in proporzioni esigue, e come dall'amido torrefatto bruno all'amido torrefatto chiaro corrano differenze notevolissime per le rispettive quantità delle parti solubili e delle insolubili, tanto che l'ultimo può dirsi formato di amido quasi non trasformato.

Maniera per riconoscere una mescolanza di gomma e di destrina. — Gli acidi minerali diluiti non agiscono coagulando l'albumina, come fanno appunto gli acidi organici; ma v'ha di più che ne impediscono la coagulazione per opera del calore. Se aggiungasi destrina inacidulata coll'acido cloridrico od il nitrico, si forma un precipitato voluminoso, insolubile in un'eccedenza della destrina; e la reazione avviene colla destrina comunque preparata, o col mezzo della diastasia o dell'acido solforico. La destrina occorrente all'effetto totale dev'essere in data proporzione; qualora fosse in quantità insufficiente, l'albumina è precipitata in parte, tanto che aggiungendo altra destrina si ha un secondo precipitato. Adoperando dosi equivalenti delle due sostanze, il liquido feltrato è acido di reazione, e non fornisce precipitato nè con albumina nè con destrina. Anche l'acqua gommata precipita l'albumina in soluzione acidula, colla differenza tuttavia, che il precipitato si ridiscioglie quando si aggiunge gomma in eccedenza, di modo che, tenendo sempre la soluzione gommosa esuberante, l'albumina non precipita. La mescolanza poi di gomma e di albumina acidulata si coagula scaldando; cosa che non fa l'albumina acidulata da sola. Ne consegue che, avendosi una soluzione albuminosa resa acida con un acido organico o con tenue quantità di un acido minerale, precipita dapprima colla gomma in iscarsa misura; si ridiscioglie versando nuova gomma; riprecipita con applicarvi il calore.

Da ciò si trasse partito per riconoscere una mescolanza di gomma e di destrina; si usa chiaro d'ovo stemperato in acqua ed inacidito, e si aggiunge in abbondanza; a freddo, rimane precipitata la sola destrina; scaldando, riprecipita anche la gomma coll'albumina.

DESTRINA (PIRO-) (*chim. gen.*). — Gelis diede questo nome al prodotto della torrefazione della fecola, la quale deve essere abbrustolita finchè non isvolga più de' vapori pungenti. A tal punto si versa acqua sulla materia torrefatta, con che si lasciano indisciolte le parti carbonose, per separare le quali si tiene il liquido entro vaso cilindrico stretto ed alto, lasciandolo in quiete finchè sia divenuto ben chiaro. In allora si decanta e si svapora a consistenza di estratto, che poi si divide in piccole porzioni, che si fanno seccare e torrefare di nuovo entro forno simile a quello usato nelle fabbriche di destrina. Da prima si dà il calore a grado a grado, finchè l'acqua sia espulsa; ne rimangono de' pezzetti rigonfi, che si spezzano e si torrefanno tra 220 e 230°, con che rimane coll'aspetto di un corpo leggiero come il tannino.

Sostanza solida, bruna, fragile, splendente, elastica come la gomma non peranco secca; insipida, inodora; inalterabile all'aria, solubile a mala pena nell'alcole comune; insolubile nell'alcole concentrato e nell'etere; solubile facilmente nell'acqua, con cui forma una soluzione vischiosa e filante simile a quella di gomma. Scaldandola, resiste indecomposta fino a 200°. È convertita in acido ossalico dall'acido nitrico; cogli acidi solforico e cloridrico diluiti poco reagisce perfino a caldo; se concentrati, si trasforma in una polvere nera che precipita. Riduce il nitrato d'argento, il cloruro d'oro, il doppio tartrato ramico-potassico. È precipitata dall'idrato di allumina, dall'acqua di barita e dall'acetato di piombo ammoniacale, in ispecie coll'ajuto dell'alcole. Non se ne conosce l'analisi, e non si è ben certi se consti di una sola sostanza, o del misto di varii prodotti pirogenici della fecola.

DESTRINA INSOLUBILE (*chim. gen.*). — Fu scoperta da Musculus, che l'ottenne scaldando l'amido coll'acido acetico cristallizzabile; risulta di granelli di fecola frammentati, in cui si conservò l'organizzazione, nonostante che abbiano soggiaciuto ad una modificazione chimica. Allorquando si scaldano coll'acqua a 100 gradi, per 10 a 12 ore, diventano solubili; evaporando il liquido ne rimane una polvere giallognola somigliante alla destrina ordinaria.

Se in cambio di evaporare a secco si cessa quando il liquido ha consistenza di sciloppo e si colloca in luogo fresco, si nota che a termine di alcuni giorni va intorbidando per la formazione di una materia insolubile, la quale rimane sospesa nel liquido, ma che si fa deporre diluendo con grande quantità d'acqua. Lavando allora il precipitato più volte e seccandolo, rimane coll'aspetto di polvere bianca, le cui particelle non hanno più l'apparenza dei grani frammentati della fecola, nè il microscopio vi fa palese traccia di struttura organica e cristallina. Ciò non di meno è destrina insolubile nell'acqua fredda, solubile rapidamente nell'acqua a 50 gradi, donde non si depone pel raffreddamento; ritorna insolubile evaporando a secco.

In istato solido è colorata in rosso bruno dall'iodio; quando è disciolta è colorata in rosso viola.

Si può eziandio ottenerla saccarificando la fecola colla diastasia e cessando dall'operare allorchè il liquido diventa di un rosso viola trattandolo coll'iodio. Si feltra, si evapora, e la materia si raccoglie in massa pel raffreddamento, purchè la saccarificazione non sia stata spinta troppo innanzi.

Facendo bollire la fecola con acqua inacidita dall'acido solforico, e cessando dall'operare quando il liquido sia colorato in rosso di cipolla dall'iodio (cu-

rando di non oltrepassare questo limite); saturando col carbonato di calce; feltrando ed evaporando a sciloppo; feltrando di nuovo e poi collocando il liquido denso in luogo la cui temperatura non valichi 15 gradi, si osserva che a capo di 12 ore succede un lieve torbido, che va crescendo colla formazione di un deposito al fondo che si fa più copioso di giorno in giorno. Tale deposito consta di destrina insolubile, la quale è diversa per alcune proprietà da quella conseguita col mezzo dell'acido acetico e della diastasia.

Esaminandola col microscopio apparisce in piccoli granelli tondeggianti, tanto meno piccoli, quanto più dimorarono a lungo entro lo sciloppo. Quelli che si raccolgono entro i primi otto giorni hanno il diametro appena di $0^{mm},001$; dopo un mese raggiunsero il diametro di $0^{mm},010$; dopo scorsi tre mesi, di $0^{mm},030$.

L'accrescimento si compie per istrati concentrici; ed affine di scorgerne chiaramente la struttura è opportuno di adoperare l'obbiettivo ad immersione, indebolendo notevolmente la luce col sussidio del diaframma. Si veggono in allora distintamente le linee circolari in numero di 5, 6, 8, disposte regolarmente intorno ad un punto centrale.

La destrina in granelli è insolubile nell'acqua fredda, solubile con grande celerità nell'acqua scaldata a 50 gradi, da cui non precipita nel raffreddare. Evaporandone la soluzione a sciloppo, i granoli si formano di nuovo; evaporandola a secco, ne rimane una materia amorfa, insolubile nell'acqua fredda, somigliante alla destrina ottenuta col mezzo della diastasia o dell'acido acetico; ma dalla quale differisce perchè può ripigliare la forma granulosa quando è posta in condizioni convenienti e pel colore che le comunica l'iodio. Diffatti, allorchè è in istato solido la tinge di un azzurro puro; se disciolta la colora di un rosso vinoso, ed anche di un rosso di cipolla senza mistura di azzurro: l'altra, quando è solida, è tinta di un rosso bruno, e quando è disciolta, di un rosso viola.

L'iodio usato in eccesso disgrega i granelli senza colorarli in sulle prime; ridottili in materia amorfa, tosto li tinge di azzurro.

Le due varietà di destrina insolubile non manifestano differenze circa al loro potere rotatorio, il quale è $[\alpha]=+208°$; cioè notevolmente superiore a quello della destrina comune, che è $[\alpha]=+138°,7$.

DEVEYLITE (sin. *Gimnite*) (*chim. min.*) — Silicato idrato di magnesia, amorfo; somigliante ad una gomma, di colore bruno o giallastro, talvolta rosso o verdiccio. Durezza = 2.....3,5; peso specifico = 2,246.

Analisi di Shepard.

Silice	40
Magnesia	40
Acqua	20

Analisi di Thompson.

Silice	40,16
Magnesia	36,00
Acqua	21,60
Sesquiossido di ferro	1,16
Calce	0,80

Sta nelle roccie serpentinose del Texas, del Tirolo e di altri pochi luoghi.

DIABETE (*chim. patol.*). — Gravissima malattia, detta più modernamente *glicosuria*, poichè per essa si produce nell'organismo una quantità notevole di *glicosi* o *glucosio*, o zucchero di uva, il quale si riscontra nelle urine, ed ove appunto si cerca per riconferma e lume della diagnosi.

Il così detto *zucchero dei diabeti* non è altro che il glucosio.

L'urina diabetica è assai più densa della normale, poichè il suo peso specifico sale da 1,030 ad 1,052; ha colore giallo pallido, sapore dolcigno, reazione neutra od alcalina, che diventa acida col tempo per la trasformazione del glucoso in acido lattico.

Per ottenerne il glucoso si concentrano a 60° le orine diabetiche a consistenza di denso sciloppo e si pone la materia concentrata in istufa a 25°: il glucoso cristallizza. Si lava con acqua, si decanta la parte liquida, e si fa cristallizzare più volte nell'alcole bollente. Con dodici cristallizzazioni ripetute Hoppe-Seyler l'ebbe purissimo, più puro di quello che si prepara colla saccarificazione dell'amido, e che perciò si preferisce per determinarne il potere rotatorio specifico, il quale fu trovato per le righe di Frauenhofer (rotazione a destra):

C	D	E	B	F
42,45	53,45	67,9	71,8	81,3;

d'onde $(\alpha)j = 53°,5$ a destra.

Per iscoprire nelle urine il glucoso si adoperano varii mezzi. Bouchardat propose di farne bollire una certa quantità con potassa caustica; ne apparisce una colorazione bruna, la quale è tanto più forte, quanto maggiore sia la proporzione della materia zuccherina. Thomson consigliò di scaldarla con un poco di acido solforico solo; o meglio dopo aggiuntovi un poco di bile: se ne svolge una bella tinta rossa. Boettger preferisce di scaldarla col sottonitrato di bismuto e la potassa caustica, con che succede riduzione; e il bianco del composto metallico passa al nero. Altri usano il reattivo di Barreswill od il liquido di Fehling (soluzione cuprico-potassica), sì a freddo che a caldo: a freddo occorrono più ore; ma scaldando la reazione succede immediatamente, la quale consiste in un intorbidamento giallognolo o rossigno, colla posatura di protossido anidro od idrato di rame.

Circa al modo di procedere per riuscire alle rea-

zioni con che svelare la materia zuccherosa nelle urine, si sogliono seguire le indicazioni seguenti:

1° Si versano in cassulina di porcellana 10 c. c. dell'urina e vi si tuffa un pezzetto di potassa caustica, grosso come una nocciola, indi si scalda fino a bollire ed a perfetta soluzione della potassa, togliendo subito dopo la sorgente calorifica. In sulle prime si svolge un colore giallo canarino, che passa al rosso ranciato, od anche al giallo scuro di Malaga, e talvolta al nero, per la formazione dell'acido melassico, ingeneratosi tra l'alcali ed il glucoso.

2° Si versano altri 10 c. c. dell'urina in campanella, cui si aggiungono 5 c. c. di soluzione acquosa di solfato di potassa ed un pezzetto di potassa caustica, si mesce e si scalda a poco a poco fino ad avere un primo bollore. La potassa precipita dell'idrato ramico turchiniccio, che si ridiscioglie nell'alcali eccedente, onde è poi ridotto dal glucoso in ossido rameoso, giallo o rosso di mattoni, quando il calore attiva la reazione.

3° In altra campanella si versano 10 c. c. della stessa urina, con 2,5 c. c. di bicromato potassico in soluzione. Si scalda a bollitura; vi si stillano a poco a poco da 15 a 20 goccie di acido solforico concentrato, con che succede effervescenza, indi apparisce una magnifica colorazione di verde smeraldo. Il glucosio opera sull'acido cromico del bicromato, lo riduce in sesquiossido della modificazione verde, il quale rimane disciolto nell'acido solforico aggiunto.

Pel dosamento, ossia la determinazione quantitativa del glucoso nelle urine, si può usare il liquido di Fehling, purchè abbiasi trovato in precedenza quale ne sia il valore saccarimetrico per c. c., sperimentandolo con soluzione titolata di glucoso puro, se fosse stato già preparato da qualche tempo; se preparato di fresco, in allora si sa che per 10 c. c. corrisponde a 5 grammi della sostanza zuccherina.

Si ottiene con gr. 34,65 di solfato di rame cristallizzato e puro; 200 gr. di acqua distillata; 173 gr. di tartrato puro di potassa e soda; 480 c. c. di liscivia caustica di soda, della densità di 18°,5 Baumé. Si fanno sciogliere i sali nell'acqua; si aggiunge il liquido alcalino; si mesce e si aggiunge altr'acqua, quanta sia bastevole pel ragguaglio di un litro preciso. Quando si abbia la soluzione glucosimetra in ordine, se ne versano 10 c. c. in matraccetto che si scalda in bagno di sabbia e vi si stilla a goccia a goccia, per mezzo di una buretta (fig. 141), tanto di urina quanto basta a stingerla dall'azzurro di cui è colorita; bagnandone, a maggiore precauzione, l'estremo di uno specillo di vetro, che si tuffa in bicchierino contenente dell'acido solfidrico in soluzione: quando la soluzione solfidrica non mostrerà più di imbrunire, sarà il contrassegno che i 10 c. c. della soluzione furono decomposti interamente. Dal volume dell'urina adoperata si conoscerà quanto per 100 contenga di glucoso.

Altri si valgono di un mezzo più grossolano, ma che non esige un liquido titolato speciale, e che consiste nel valutare la proporzione dello zucchero dal coloramento del giallo bruno di Malaga, che produce la potassa nell'urina assaggiata. Abbiasi per termine di confronto un liquido colorato la cui tinta per tono ed intensità corrisponda a quella che dà una soluzione di glucosio contenuto nella dose di 50 gr. per un litro di urina diabetica. Si può preparare, facendola col caramelo e l'alcole comune. Quando fu eseguito il primo assaggio colla potassa e l'urina, come fu precedentemente indicato, se se confronta il colore giallo-bruno con quello del liquido di paragone. Se la tinta non ne differisce di molto, se ne arguirà che l'orina esplorata contiene circa 50 gr. di glucoso per 1000 c. c.; se appare più scura, si diluisce con acqua fino al punto che si schiarisca come il liquido di paragone; se più debole, o si diluisce il liquido di paragone con alcole, fino ad uguaglianza d'intensità, e dal grado di diluzione si argomenta quanto di glucoso sia di meno nell'urina al di sotto dei 50 gr. per 1000 c. c.; oppure si concentra approssimativamente l'urina a blando calore, finchè acquisti la forza di colorire colla potassa come è il liquido di paragone: dal decrescere di volume dell'urina concentrata si deduce, come per l'altro modo, la proporzione del glucoso al di sotto dei 50 gr.

Fig. 141.

Il Primavera inculca ai giovani che si accingono all'esame delle urine diabetiche, o credute tali, di determinarne avanti tutto il peso specifico: se raggiungono la densità di 1,030, e più se oltrepassano, si ha un primo indizio della glicosuria. Le urine con 50 gr. di glucoso per litro sogliono misurare 1,035 all'areometro.

Circa ai metodi indicati pel riconoscimento del glucoso nei casi mentovati, Primavera avverte con ragione che si può incorrere in qualche abbaglio, e credere diabetica un'urina che tale non sia. Per esempio, l'uso della potassa può condurre un occhio poco sperimentato a pigliare per coloramento prodotto dal glucoso quello che s'ingenererebbe qualora l'urina contenga certi pigmenti biliosi, come l'urofenina, la bilifulvina e l'uroeritrina; ma in tal caso si scolora con circa il quarto di volume di soluzione di acetato di piombo, che precipita i pigmenti, si feltra e si assaggia colla potassa. Altra volta l'urina tiene disciolti dei principii colorati derivanti dai

medicamenti, come se fossero santonina, sena, ecc.; in questo caso, o si fa sospendere il medicamento per 24 ore e poi si viene all'analisi dell'urina, oppure si cerca il glucoso col liquido cuproammoniacale.

Similmente quando si adopera il bicromato di potassa coll'acido solforico può succedere che si cada nell'errore se l'urina è ricca di pigmenti e di altre sostanze aventi azione riduttrice; onde il metodo torna buono per discernere la poliuria dalla glicosuria, dando con quella un coloramento giallo-rosso, e con questa (come si avvertì) di un verde smeraldo magnifico, solo allorquando l'urina non sia che lievemente giallognola.

Venendo poi all'altra maniera in cui si ottiene la reazione col liquido cupropotassico, il Primavera notò che adoperando il reattivo di Barreswill o quello di Fehling, o l'altro di Trommer (solfato di rame e potassa) si può essere tratti talvolta in inganno, dacchè gli urati, quando abbondano, palesano potere riducente sull'ossido di rame, se aiutati dall'azione del calore. Il Capezzuoli aveva proposto il semplice idrato di rame colla potassa caustica digerendo a freddo; caso nel quale gli urati non appaiono riduttori. In complesso, per evitare qualsivoglia difetto, il Primavera consiglia di valersi del metodo indicato col n° 2, nel quale il solfato di rame è in copia sufficiente, e lasciare che la reazione proceda a freddo. Il glucoso a poco a poco fa deporre l'ossidulo di rame, per lo più giallo, senza che gli urati intervengano a turbare l'andamento della reazione, nè i pigmenti colorati dell'urina ne mascherino in qualsivoglia modo gli effetti.

Nella sua pratica frequente di analizzare urine diabetiche, egli ebbe finalmente ad osservare che qualora l'urina contenga materia zuccherina in certa quantità, non manifesta la riduzione col reattivo cupropotassico, mentre la dà col bicromato di potassa e l'acido solforico. Tolse frattanto l'inconveniente col semplice fatto di diluirla con uno, due e fino a tre volumi di acqua; così diluita, fornisce l'ossidulo di rame idrato, cioè di colore rosso di mattone. Se tuttavolta fosse un'urina scarsa di glucosio (come si conoscerebbe dal semplice colore canarino che assumerebbe scaldandola con sola potassa caustica), in allora la diluzione non sarebbe opportuna.

Braun indicò anche il seguente mezzo per iscoprire lo zucchero nelle urine diabetiche. Se ne prende qualche centimetro cubo; si scalda in campanella fino a bollitura con due o tre goccie di liscivia di soda caustica, e poi le si aggiunge a goccie una soluzione di acido picrico, continuando a scaldare. Il liquido passa dal cedrino al rosso di sangue, qualora contenga sostanza zuccherina. La soluzione di acido picrico dev'essere preparata con 1 p. di acido e 200 p. di acqua. È tuttavolta da notare che altri principii riduttori producono lo stesso effetto; ad esempio la picrotossina.

DIACLASITE (*chim. min.*). — Bisilicato di tipo pirossenico, trimetrico, ortorombico, con struttura fogliacea od amorfa. Colore gialliccio o verdastro bruno, con lucentezza perlacea, metalloide sulle faccie di sfaldatura. Translucido, o trasparente se in lamine esilissime. Durezza = 4; peso specifico = 3,054.

Analisi di Köhler (varietà di Baste).

Silice	53,74
Allumina	1,33
Protossido di ferro	11,51
» di manganese	0,23
Magnesia	25,09
Calce	4,73
Acqua	3,76

Fa parte delle serpentine di Baste (Harzburg), ove si associa alle eufotidi; nelle montagne di Guadarrana (Spagna) si trova nel gneiss. Somiglia alla *bronzite*.

DIADOCHITE (*chim. min.*). — È un'associazione di fosfato e di solfato di ferro; reniforme o stalattitica, con struttura lamellare, con elementi curvilinei; colore giallo o bruno. Durezza = 3; peso specifico = 2,035. Nel tubo chiuso svolge acqua; scaldato al cannello si fonde, entrando in ignizione e colorando la fiamma in verde azzurrognolo; sul carbone lascia un globetto nero, magnetico. Solubile nell'acido nitrico.

Analisi di Plattner.

Acido fosforico	14,81
» solforico	15,14
Sesquiossido di ferro	39,69
Acqua	30,34

Si trova a Gräfenthal e Saalfeld in Turingia.

DIAFORETICI (*farm.*). — Medicamenti la cui efficacia consiste nel provocare una lenta traspirazione cutanea. Allorquando la traspirazione appare molto evidente, pigliano il nome di sudoriferi. La terapeutica ne conta un numero ragguardevole e di composizione molto diversa, e sogliono essere classificati in *diaforetici acquosi*, *salini*, *antimoniali*, *oppiacei*, *vegetali*, *solforosi* ed *alcolici*.

I *diaforetici acquosi* constano di bibite calde, come tisane nell'acqua. Il tiglio, il tè, il matè, ecc. sono usati come lievi diaforetici.

I *diaforetici salini*, che più comunemente si usano come perspiratorii nei diversi stati febbrili, sono i sali ammoniacali e l'ammoniaca.

I *diaforetici antimoniali*, utili negli stati febbrili ed infiammatorii, preferiti agli oppiacei quando vi

zed by Google

ha infiammazione o tendenza all'infiammazione cerebrale, sono l'*antimonio diaforetico* ed altri composti a base di antimonio.

I *diaforetici oppiacei* si fanno a base di oppio o de' suoi alcaloidi attivi, e posseggono influenza manifesta a provocare la traspirazione. Si preferiscono quando è indicato un medicamento calmante, e non si tema il pericolo di un'infiammazione cerebrale. Se lo stomaco è in istato d'irritazione, gli oppiacei sono consigliati in cambio degli antimoniali; nella gotta, nella renella, nei reumi, nel diabete il diaforetico più opportuno è la polvere del Dower.

I *diaforetici vegetali* si preparano colle piante o loro parti; l'azione loro deriva o da una resina, o da un olio volatile, o da un principio neutro speciale al vegetabile: la *salsapariglia*, il *guaiaco*, il *sassafrasso*, i *fiori di sambuco*, la *frassinella*, la *dulcamara*, l'*astragalo*, la *bardana*, la *tussilagine*, ecc. sono nel numero dei diaforetici vegetali.

I *diaforetici solforosi* sono a base di solfo o di taluno de' suoi composti, e si usano a tal uopo i *fiori* ed il *magistero di solfo*, i *solfuri alcalini* e le piante che contengono qualche essenza solforata, come le *aglinee* e le *crucifere*.

I *diaforetici alcolici* sono le bevande spiritose, liquori, tinture, vini generosi, che hanno per effetto di provocare l'esalazione cutanea.

DIAGOMETRO (*chim. tecn. e fis.*). — Strumento col quale si esplora se un olio di olive sia puro o mescolato con altri olii di qualità inferiore, giovandosi della conducibilità diversa per la corrente elettrica che ha il primo rispetto agli altri.

Un diagometro molto imperfetto fu immaginato da prima da Rousseau, che gl'impose detto nome, tolto dal greco διαγω, *conduco*, e μετρον, *misuro*, e significa *misuratore della conducibilità*.

Tale diagometro si compone di una pila secca o zamboniana, da cui si svolge un lento e continuo afflusso elettrico; di un ago lievissimamente magnetizzato, avente all'estremo un dischetto di foglia metallica, e mobile sopra un perno pure di metallo, fisso nel mezzo di una focaccia o piatto di resina, mobile eziandio, coperto da campana di vetro, per escludere le correnti dell'aria che potrebbero spostare l'ago dalla situazione in cui è collocato.

Col mezzo di una verghetta orizzontale di metallo, il perno (dal quale è portato l'ago) comunica con una cassulina metallica in cui si versa l'olio da saggiare, e che si unisce alla pila secca mediante un filo di platino. Sulla lunghezza della verghetta s'inalza verticalmente una seconda verghetta metallica, che porta in alto, a livello circa dell'ago, un dischetto di foglia pure metallica.

Si fa girare il piatto di resina fino a che l'ago, trasportato nel meridiano magnetico, tocchi col suo dischetto quello della verghetta verticale, indi si stabilisce la comunicazione colla pila. Se l'olio di oliva è puro, non appare trasmissione di afflusso elettrico; ma se gli fosse commisto olio di papaveri od altro olio grasso spremuto da semi, l'elettrico passa e determina una repulsione fra i due dischetti, per cui l'ago rimane spostato. Per misurare la conducibilità dell'olio si osserva di quanti gradi sia avvenuto lo spostamento, guardando il cerchio graduato che è incollato nell'interno della campana, all'altezza dell'ago magnetizzato, ed in quanto di tempo l'ago arrivò al massimo grado della sua deviazione: meno l'olio è conduttore, e più la deviazione è lenta.

Rousseau avrebbe verificato che l'olio di oliva è 675 volte meno conduttore di qualsivoglia altro olio grasso vegetale.

Per quanto alcuni autori l'abbiano lodato, tuttavolta è pure un fatto certo che non può servire usualmente con sicurezza, onde fu già abbandonato fin dalle prime, e può dirsi che rimase come oggetto di curiosità storica, e non altro. Nello scorso anno il chiar. prof. Luigi Palmieri di Napoli inventò un nuovo diagometro, e ne rese pubblica per le stampe la descrizione, acciò fosse sperimentato non solo dagli uomini della scienza, ma pur anche da quelli del commercio. Il suo strumento fu riscontrato utile, di risultati certi e di non difficile maneggio; onde noi reputiamo debito nostro di qui riportare l'*istruzione pratica* che rese pubblica a spese della Camera di Commercio di Napoli, avvertendo come non solo torni giovevole per isvelare la mischianza degli olii eterogenei a quelli delle olive, ma riesca eziandio vantaggioso per la disamina dei tessuti.

« Col mio *diagometro*, scrive il Palmieri, si può facilmente conoscere:

1° Il grado di bontà degli olii di olive.

2° Si possono distinguere questi dagli olii di semi.

3° Si può sapere se un olio di olive, ancorchè in apparenza ottimo, sia misto ad olio di semi.

4° Si possono graduare e distinguere gli olii di semi.

5° Finalmente si scopre la presenza del cotone nei tessuti di seta e di lana.

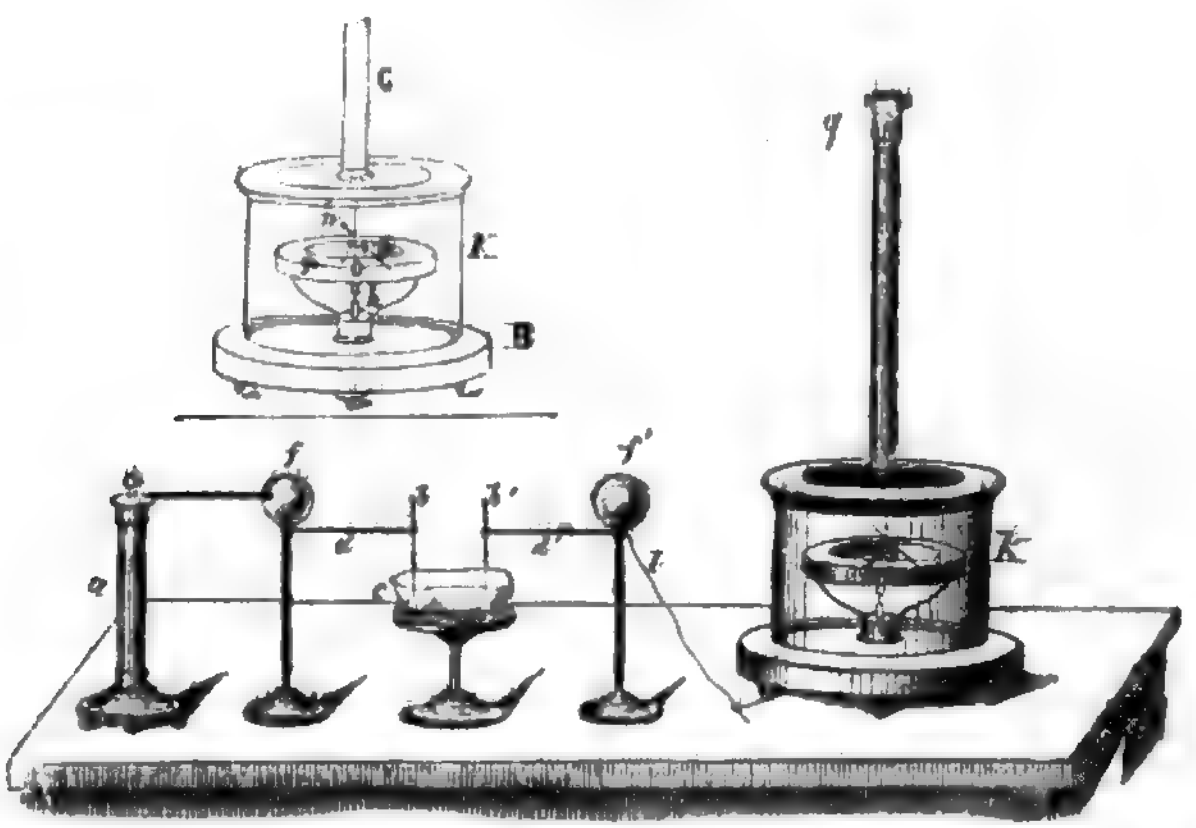
Tutto lo strumento è espresso dalla fig. 142, ove *a* dinota una pila a secco, *f* ed *f'* due globetti di ottone sostenuti da colonnette di vetro e muniti di due bracciuoli orizzontali *d d'* i cui estremi portano due fili verticali *b* e *b'*, che passano a strofinio in appositi buchi. Il globetto *f* è ordinato a comunicare col polo superiore della pila *a* e l'altro *f'* con l'elettrometro bifilare *k*, che si descriverà a parte. La vaschetta oblunga di cristallo *c* finalmente, messa sopra apposito sostegno con piede di vetro, serve a ricevere l'olio da saggiare.

Chi volesse poi farsi una giusta idea dell'elettrometro bifilare, volga lo sguardo alla parte sinistra in

alto della figura. K è un cilindro di cristallo col fondo verniciato di gommalacca, attraverso del quale passa un tubo di vetro *h*, anch'esso ben verniciato, per metà sporgente nel cilindro e per metà sotto la base. Per entro a questo tubo passa un filo di ottone mantenuto con mastice coibente. Il detto filo entro al cilindro si congiunge con un piattello di ottone dorato cui sono congiunti due bracciuoli che sporgono sopra *o* (1), e sotto la base si piega orizzontalmente congiungendosi con *l*. Entro del piattello è sospeso un disco di alluminio *m* congiunto all'indice leggierissimo *n* dello stesso metallo. Questo disco ha un diametro minore del piattello di circa 3 millimetri. Un lembo graduato *r* serve a far misurare i deviamenti dell'indice. Il dischetto di alluminio *m* è sospeso ad un filo di bozzolo piegato in due: i capi di questo filo sono raccomandati a due appositi verricelli posti alla parte superiore *q* della canna di cristallo C, e la piegatura passa sopra un uncinetto posto nell'asse del dischetto di alluminio. I capi superiori del filo si possono avvicinare o allontanare, con che si dà allo strumento sensibilità diversa. La vite *q* serve a far salire o scendere il dischetto di alluminio con l'indice corrispondente. Questo dischetto, quando lo strumento debba essere trasportato, si fa scendere nel fondo del piattello d'ottone, facendo entrare l'indice in due apposite fenditure fatte sull'orlo del medesimo. Il cilindro di cristallo K finalmente è fissato sopra una base di legno B sostenuta da tre viti di livello.

Per preparare dunque l'elettrometro, bisogna fare che il dischetto di alluminio si elevi fino a che l'indice giunga al livello de' bracciuoli, badando che sia perfettamente in centro, cioè che il suo orlo disti egualmente dalle pareti del piattello: indi, mercè

Fig. 142.



una maniera di micrometro di torsione posto in *s* alla parte inferiore della canna C, si può portare l'indice allo zero del lembo graduato *r*. La linea de' bracciuoli dista per qualche grado da quella dello zero per la quale deve passare la linea *n* dell'indice. Se l'indice disti alcun poco dallo zero, si può non tenerne conto, purchè questa piccola distanza rimanga la stessa nelle prove comparative; solo bisogna evitare che l'indice tocchi i bracciuoli di ottone. Se dunque questo elettrometro sia così preparato e riceva per il filo metallico *l* una piccola carica elettrica, questa per *h* andrà al piattello ed ai bracciuoli, e per influsso elettrizzerà il disco d'alluminio con l'indice, il quale devierà respinto dai bracciuoli.

La maggior sensibilità dello strumento deriva dalle minori distanze superiore ed inferiore de' fili, dalla maggior lunghezza di questi e dal minor peso del disco e dell'indice, che perciò si son fatti di alluminio. La elettricità non dovendosi comunicare dal piattello al disco, non ci è contatto, e quindi non ci è resistenza di attrito ».

Siccome questo strumento fu inventato per servire alle osservazioni di meteorologia elettrica, così la sua teorica si trova esposta in altre scritture dell'Autore, nelle quali si dimostra come si possono avere con esso misure comparabili.

Ciò premesso, se nella vaschetta *c* poniamo acqua, vino, acquavite, e v'immergiamo gli estremi inferiori de' fili verticali *bb'*, che diremo reofori, nel mettere l'estremo superiore della pila *a* in contatto col globo *f* vedremo l'indice dell'elettrometro deviare rapidamente fino a 50 o 60 gradi, secondo la

(1) I due bracciuoli non sono visibili nella figura.

Digitized by Google

sensibilità dello strumento e la forza della pila. Ma se nella vaschetta anzidetta vi sia olio, l'indice dell'elettrometro si muoverà più o meno lentamente, secondo che l'olio sarà meno o più conduttore dell'elettrico, e si fermerà ad un deviamento molto più piccolo anche a seconda della minore conducibilità dell'olio. Un olio dunque sarà tanto meno conduttore dell'elettrico per quanto più lento sia il moto dell'indice (1). Il tempo che si richiede affinchè l'indice percorra l'arco definitivo o di massimo deviamento non si può misurare, perchè il moto, che in principio si vede benissimo, diviene alla fine impercettibile, e quantunque la sua ampiezza abbia una certa corrispondenza con la conducibilità, pure, per avere una più giusta misura di questa, conviene seguire questa regola: *la conducibilità degli olii per l'elettrico è in ragione inversa del tempo che l'indice spende a percorrere il medesimo arco*, poste le stesse condizioni di temperatura, e supposto che l'ambiente non sia soverchiamente umido.

Volendo dunque paragonare le conducibilità relative dei due olii, si pongano di questi due quantità presso a poco eguali in due vaschette di cristallo, come quella della figura indicata, e postane prima una sul sostegno, si facciano immergere nel liquido gli estremi inferiori de' due reofori per una piccola porzione che deve essere sempre la stessa, facendo che la distanza tra questi sia di circa 9 centimetri e distino almeno di 15 millim. dalle pareti della vaschetta, che deve avere la profondità di circa 25 millimetri onde il livello dell'olio si possa elevare per 2 centimetri almeno dal fondo della vaschetta. Allora, portato il polo superiore della pila *a* a contatto col globo di ottone *f*, stando l'altro globo *f'* in comunicazione con l'elettrometro K mercè un filo di rame *l*, si vedrà l'indice più o meno lentamente deviare: si misuri in minuti secondi il tempo in cui percorse un dato arco, per esempio, di 10°, e dopo, tolta la comunicazione della pila col globo *f*, quando l'indice si è perfettamente rimesso come prima, si porrà sul sostegno la seconda vaschetta, e ripetuto il contatto con la pila, si misurerà il tempo in cui l'indice descriverà il medesimo arco. Si dirà più conduttore quell'olio che in minor tempo percorse quel dato arco, per modo che, se prima ci vollero 60″ per avere un arco di 10°, e dopo 50″, il secondo sarà più conduttore del primo, e le loro conducibilità relative staranno tra loro come 50 a 60, cioè come 5 a 6. Vedremo tra poco come dalla diversa conducibilità si ricavino i criterii per la conoscenza degli olii.

(1) L'arco al quale definitivamente l'indice si ferma, suole generalmente essere più piccolo con gli olii meno conduttori e suole essere percorso in un tempo più lungo; ma su questi dati non si potrebbe contare nella misura delle conducibilità, per varie ragioni che non accade di venire qui esponendo.

Si è detto che nelle diverse prove di comparazione i reofori debbono sempre pescare egualmente nel liquido, il che si fa agevolmente, perchè si sono segnate delle linee di affioramento. Un'immersione di più facilita il passaggio dell'elettrico attraverso degli olii.

Le vaschette di cristallo debbono essere lunghe un 12 centimetri, con larghezza e profondità non minore di tre.

Le vaschette debbono pulirsi bene prima di mettervi altro olio, il che si fa prontamente stropicciandole con segatura di legno e poscia con pannolino asciutto: si badi a non stropicciarle con pannolano o anche con le dita nel momento delle prove, perchè potrebbero elettrizzarsi e far muovere l'indice dell'elettrometro.

Il diagometro sia collocato sopra una mensola addossata ad un muro affinchè l'indice possa mantenersi fermo. La stanza deve essere asciutta ed esposta al sole, e le prove vanno evitate ne' giorni soverchiamente umidi per nebbie e per pioggie. Nella stagione invernale gli olii si rappigliano, e dovendosi provare in istato liquido, bisogna riscaldare la stanza, giacchè riscaldando gli olii si corre rischio di cadere in errore prendendoli a temperature diverse.

Ecco ora alcune regole generali per poter giudicare della natura degli olii.

Olii di olive. — I migliori tra questi sono i più coibenti, cioè i meno conduttori dell'elettrico. Passano spesso centinaia di secondi prima che l'indice giunga a 506°.

Qualunque alterazione sopraggiunga ad un olio, per la quale esso sia deteriorato, viene dal diagometro fatta palese, perchè l'olio diviene più conduttore. Gli olii di olive dunque di qualità inferiori o perchè ricavati da olive corrotte, o perchè usciti nelle ultime premute, od ottenuti per lavature a caldo de' residui, ecc., o perchè irranciditi, sono tutti più conduttori, quanto meno pregiati. Per tal modo il diagometro è un elaimetro od oleimetro che dire si voglia. Per la qual cosa, se si offra un olio che per colore, sapore od odore sembri ottimo, e frattanto per conducibilità somigli ad un olio di qualità inferiore, si può esser sicuro che sia inquinato con olio di semi, giacchè tra questi ve n'ha molti che, misti in una certa proporzione a quelli di olive, non possono in alcun modo essere scoperti neppure dalla chimica.

In queste indagini, almeno fino a che non si acquisti una certa pratica, è bene avere un tipo di confronto, cioè un olio di ottima qualità che serva come termine di paragone.

Prendasi dunque l'olio che si vuole come termine di paragone e vedasi con esso in quanto tempo l'indice percorre un dato arco. Si passino quindi gli altri olii e si veda i tempi necessarii affinchè l'indice percorra il medesimo arco. Suppongasi che per un arco

Digitized by

di 8° l'olio tipo abbia dato 100″ ed altri 90″, 60″ e 30″, questi numeri rappresenteranno le gradazioni degli olii.

Olii di semi. — Questi in generale sono più conduttori di quelli di olive. Ciascuno ha la sua conducibilità propria se non sia alterato, ed in tutti la conducibilità segue le alterazioni. Fra gli olii di semi l'A. ne trovò due così poco conduttori come il buon olio di olive, e questi sono l'olio di pinocchi e l'olio di nocelle. Gli olii di semi di lino e di cotone stanno tra' più conduttori.

Ciascun olio adunque ha la sua conducibilità propria, la quale ha il suo minimo ne' più perfetti e cresce in ragione che si degradano.

La conducibilità degli olii cresce con la temperatura, onde i saggi comparativi dovrebbero essere fatti tutti alla stessa temperatura, il che se naturalmente avviene per que' confronti che si fanno presso a poco nella stessa ora di un giorno qualunque, in giorni diversi, specialmente se molto lontani, converrebbe ridurre gli oli ad una medesima temperatura; ma se ciò può agevolmente essere fatto da molti, non lo sarebbe per tutti. Per la qual cosa, trattandosi di confronto da farsi a temperature diverse, si potrà eseguire il metodo qui sotto indicato.

Prima di tutto si abbia una mostra d'olio di buona qualità che possa servire come tipo: indichiamola con T, e supponiamo che s'abbiano a paragonare in giorni diversi tre varietà di olii di olive, che sono A, B, C alle temperature t, t', t''.

Supponiamo che per un medesimo arco, di 10° per esempio, siensi avuti i risultamenti che seguono:

Alla temp. t,	alla temp. t',	alla temp. t''
T = 120″	T = 100″	T = 140″
A = 90	B = 60	C = 70.

Essendo le conducibilità inversamente proporzionali a' tempi spesi dall'indice a percorrere lo stesso arco, si avrà la conducibilità di $A = \frac{120}{90} = \frac{4}{3}$, quella di $B = \frac{100}{60} = \frac{5}{3}$ e quella di $C = \frac{140}{70} = 2$.

Ognuno potrà vedere che se A è meno conduttore di B e questo meno di C, il primo supera in bontà il secondo e questo il terzo; e ritenendo che la perfezione degli olii dello stesso genere sia inversamente proporzionale alla conducibilità, gli olii suddetti potranno graduarsi così:

$$A = \frac{3}{4},\ B = \frac{3}{5},\ C = \frac{1}{2},$$

ossia,

$$A = 15,\ B = 12 \text{ e } C = 10.$$

Onde se il primo si vendesse a 15 lire la misura, il secondo dovrebbe valerne 12 ed il terzo 10. Si vide in pratica che gli olii di grado inferiore si vendono generalmente più di quello che valgono a confronto degli ottimi, per cui non in tutti i luoghi si ha cura di avere olii di gran pregio.

Olii misti. — Ci ha parecchi olii di semi che si possono in una certa proporzione mescolare con quello di olive senza potersi in alcun modo discernere. Fra questi ci è principalmente l'olio di semi di arachide, il quale è limpido, spesso incoloro affatto, e talvolta di un bel giallo pallido; non ha odore sensibile, nè sapore per cui si possa distinguere. In queste congiunture solo il nuovo diagometro può svelare la frode.

Si disse innanzi che se si trova un olio di oliva apparentemente ottimo, e frattanto sia dotato di una conducibilità soverchia rispetto alle altre qualità, si può con sicurezza affermare che il medesimo non sia puro. Ma siccome gli olii di olive secondo che sono meno perfetti sono più conduttori, così potrebbesi domandare se un dato olio di olive abbia quel grado di conducibilità solo perchè di qualità inferiore, o perchè contenga olio di semi. Per risolvere con sicurezza questo importante quesito, si ponga una sufficiente quantità dell'olio sospetto in una coppa di porcellana e con una lampada a spirito fino a 100° del termometro centigrado. Fatto raffreddare ed esaminato con diligenza al diagometro in comparazione di quello non cotto, si troverà il primo esser divenuto un poco meno conduttore del secondo, e ciò tanto se l'olio sia puro, quanto se sia misto ad olio di semi; ma ripetute le prove dopo sei o sette giorni, se trovisi l'olio cotto un po' più conduttore del crudo, si può esser certi che l'olio è di sole olive; ma se il cotto si sarà mantenuto meno conduttore del crudo, si può conchiudere che sia misto ad olio di semi.

Siccome le differenze sono piuttosto piccole, così deve usarsi una maggior diligenza nella prova, che giova più volte ripetere. Ogni prova sarà fatta sempre sul crudo e sul cotto nella stessa ora. Con gli olii di olive irranciditi accadrà che, invece di divenire più conduttori, riacquistino semplicemente la conducibilità di prima.

Ciò premesso, ecco le regole pratiche per valersi del diagometro:

1° Mercè le viti di livello si riduca in centro il disco di alluminio, indi girando il micrometro di torsione che è alla base della canna C, si porti l'indice allo zero e a qualche grado distante da esso, purchè non sia in contatto co' bracciuoli di ottone.

2° Avendo delle vaschette di cristallo nelle dimensioni di sopra indicate, bene asciutte e non elettrizzate per istrofinio, si pongano una per volta sul sostegno isolante, con la giusta quantità di olio, nel quale si fanno entrare gli estremi inferiori de' reofori ad un dato grado d'immersione, il primo dei quali è denotato da un tratto più sottile. Assicura-

Digitized by Google

tosi che l'indice è fermo presso lo zero, si faccia con la mano sinistra girare destramente la pila in modo che il suo bracciuolo venga in contatto col globo *f*, e si vegga in quanti secondi di tempo l'indice percorre l'arco prescelto. Con un po' di pratica si giungerà presto a saper scegliere l'arco più opportuno, il quale nell'estate dovrà essere più grande e nell'inverno più piccolo; e siccome col freddo gli olii diventano meno conduttori, così i reofori potranno immergersi di più. Nelle sperienze di confronto è importante che siffatta immersione sia sempre la stessa, come la stessa dev'essere la distanza fra i reofori.

3° Gli olii debbono essere perfettamente liquidi, per cui le sperienze vanno meglio fatte da primavera ad autunno. Usando il calore artificiale, si badi di sperimentare alla stessa temperatura.

4° Fatta una prova, scostata la pila e tolta la vaschetta, si tocchi più volte con la mano il globetto *f* affinchè l'indice ritorni dove era prima. Spesso si deve aspettare, ma non conviene affrettarsi. Se talvolta l'indice nel tornare verso lo zero vada ad attaccarsi a' bracciuoli, picchiando dopo qualche tempo con un dito la base dell'elettrometro, se ne staccherà facilmente. Ne' tempi molto secchi, specialmente dopo parecchie prove fatte, bisogna aspettar molto perchè le cariche residuali spariscano, onde tra una prova e l'altra deve sempre passare un certo tempo, che s'impara a determinare colla pratica. Le prove giova che siano più volte ripetute.

5° Lo stesso olio non potrà essere sottoposto a nuova prova se non abbia dispersa l'elettricità di cui suole rimanere caricato.

6° Se l'ambiente sia soverchiamente umido, sarà meglio differire le prove a tempo più opportuno. Se dopo alcuni giorni freddi spiri un vento umido di più mite temperatura, un velo di umido coprirà tutti gli isolatori, e senza l'uso del fuoco sarà difficile aver buoni risultamenti.

7° Ne' tempi ordinarii, portando la pila a contatto istantaneo col globo *f*, l'indice dell'elettrometro devierà rapidamente di 60° circa, e dopo alcune oscillazioni si fermerà tra i 25 o 30°. Se dopo un quarto d'ora l'indice si trova già a zero, o se non si ferma almeno a' 20°, si può dire che l'umido è eccessivo.

8° Giova avvertire che la pila si deve prendere per la base di legno, e che lo stesso deve dirsi dei globi di ottone e del sostegno delle vaschette. Le colonnette di vetro debbono essere ben asciutte.

9° L'olio che si sceglie per tipo è bene che sia filtrato, e messo in boccetta di cristallo piena e ben chiusa, affinchè non irrancidisca. Si noti in quanti secondi l'indice dell'elettrometro percorre un dato arco, ovvero quale arco si ha in 100″, notando in pari tempo la temperatura: a questo conviene che si faccia più volte a temperatura diversa. Volendo col tempo sapere se l'olio tipo abbia sofferto delle alterazioni da doversi cambiare, si deve vedere se ad una di quelle temperature alle quali si è sperimentato si abbia lo stesso numero di secondi per lo stesso arco. Se quel dato arco sarà percorso in minor tempo di prima, e se in 100″ si avrà un arco maggiore di quello altra volta percorso, è segno che l'olio si è deteriorato. Finchè la differenza sia di due o tre secondi, non se ne terrà conto, purchè la temperatura sia la stessa.

10° Il colore è una delle qualità degli olii che può talvolta variare, senza che per questo si possa avere un indizio sempre sicuro della loro bontà. Dicasi lo stesso della limpidezza, la quale può accidentalmente mancare; ma non sarà mai buono un olio che il diagometro dice cattivo, nè cattivo quello che il diagometro dice esser buono.

Tessuti. — Il nuovo diagometro non solo serve alla conoscenza degli olii, ma dimostra in modo pronto e sicuro se un tessuto sia di sola seta, o di sola lana, oppure vi sia misto il cotone.

Prendasi dunque una striscioline del detto tessuto che sia bene asciutta ed abbia la lunghezza di 25 centimetri, s'interponga tra i reofori e si dia la carica con la pila: se il tessuto è di sola seta o di sola lana, l'indice in tre o quattro secondi resta perfettamente immobile; ma se quel tessuto contenga del cotone, l'indice prontamente sarà deviato.

Nelle belle giornate basterà esporre le striscioline al sole perchè s'asciughino, ma ne' tempi molto umidi gioverà valersi di una piccola stufa. Questa esperienza è così facile e spedita che può essere fatta da qualunque persona.

DIALISI (διὰ, attraverso, λύσις, separazione) (*chim. anal.*). — L'illustre scienziato inglese Tommaso Graham, in seguito a' suoi lunghi e pregevoli studii intorno alla *diffusione molecolare* (*vedi* DIFFUSIONE), ha distinto i corpi in due grandi classi, a seconda della pronta o lenta loro diffusione in seno di un liquido.

Tutti i corpi hanno un grado di diffusibilità differente, ed anche lo stesso corpo posto in differenti condizioni; ma una differenza marcatissima si osserva fra i corpi cristallizzabili e quelli che non lo sono, o difficilmente; per questi la diffusione si compie con tale lentezza in confronto degli altri, che l'A., riferendosi ad un altro ordine di fenomeni, li paragona tra essi come si farebbe tra i corpi volatili ed i corpi fissi. Graham ha chiamato i corpi facilmente diffusibili col nome generico di *cristalloidi*, gli altri con quello di *colloidi*.

I corpi cristalloidi sono specificati dal formare generalmente una soluzione senza vischiosità; sono sempre dotati di sapore, ed hanno molta tendenza a diffondersi attraverso membrane e diaframmi porosi. I corpi colloidi invece sono specificati dalla poca

tendenza a cristallizzare e dalla notevole lentezza con cui si diffondono; di più, ridotti allo stato di purezza, non hanno sapore o sono quasi insipidi; tali sono la gomma, l'amido, la destrina, il tannino, la gelatina, l'albumina, il caramele.

I corpi colloidi s'incontrano più frequentemente fra i costituenti del regno organico, ma non sono esclusivi di questo. Il regno minerale presenta molti esempi di corpi colloidi, ossia di modificazioni di corpi nello stato colloidale. Secondo Graham, il colloide ed il cristalloide sarebbero due stati o condizioni del corpo; il cristalloide ne costituirebbe la condizione statica, il colloide la dinamica; con tendenza costante in questo di avvicinarsi gradatamente alla forma di quello.

Il fatto già noto e verificato dall'A., che la diffusibilità dei cristalloidi non viene contrariata dalla presenza di un mezzo *colloidale*, mentre questo è impermeabile alle sostanze colloidi, gli suggerì di applicare il diaframma colloidale alla separazione delle sostanze appartenenti alle due classi mentovate. Questo *metodo di separazione per diffusione, attraverso un diaframma di materia colloidale*, è ciò che il Graham ha chiamato *dialisi* (Graham, *Journ. of the Chem. Soc.*, e *Annales de Chim. et de Phys.*, t. LXV, 3ª ser., pag. 129); da lui applicata principalmente alla ricerca e separazione dei veleni, ed alla preparazione delle sostanze colloidi in istato di purezza.

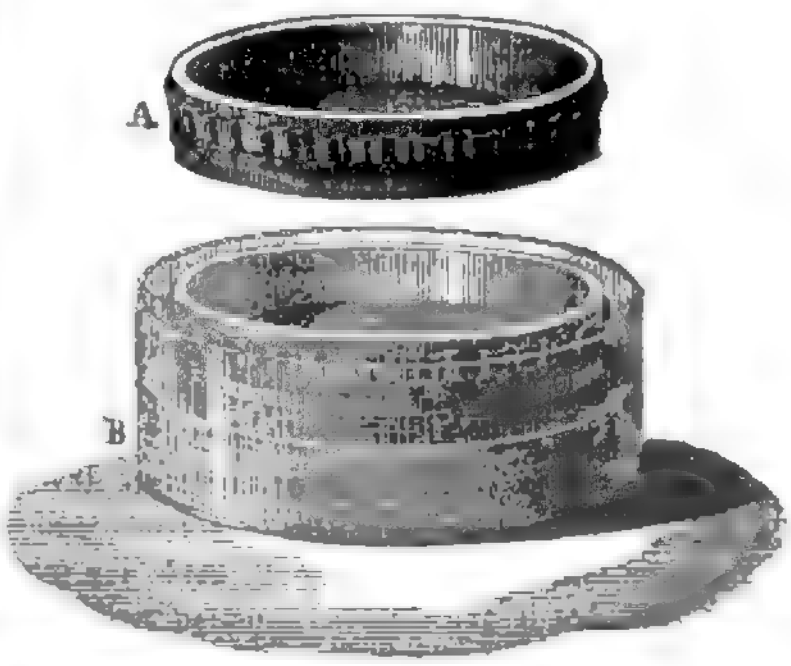
Il fenomeno della dialisi fu interpretato dal Graham nel modo seguente: le sostanze colloidali del diaframma formano coll'acqua idrati solidi ed insolubili, che sono vere combinazioni chimiche; le quali, per quanto d'intensità debolissime, pure non sono decomposte dalle sostanze colloidali, per la poca affinità che queste hanno per l'acqua. I cristalloidi invece che sono dotati per l'acqua di una affinità maggiore, possono assorbire, molecola per molecola, l'acqua degli idrati colloidi, acquistando così un mezzo diffusivo, che permette loro di attraversare il diaframma.

Ma qualunque sia l'azione propria che voglia attribuirsi al diaframma colloidale, l'interpretazione del fenomeno, cioè il fatto della separazione per diffusione delle sostanze colloidi dalle cristalloidi non sembra possa essere diversa di quella con cui si spiegano i fenomeni di diffusione attraverso membrane o diaframmi porosi (1), e che potrebbe eziandio applicarsi a tutti i fenomeni di diffusione già noti, riconoscendoli puramente siccome *un movimento molecolare, che si compie nelle ultime particelle della materia nell'atto della loro giustapposizione*. Questa interpretazione, nettamente espressa dal Dubrunfaut (*Comp. Rend. de l'Académie des Sciences*, tornata del 12 nov. 1866, e *Annales de Chimie et de Physique*, 4ª ser., t. x, p. 145, 1867), e compresa già nelle memorie del Priestley (1777) sulla diffusione, identificherebbe con questo fenomeno, senza però confonderli tra essi, tanto l'endosmosi di Dutrochet quanto la dialisi del Graham, riconoscendoli come casi speciali di uno stesso fatto generale.

Se come principio potrebbe quindi essere controversa la novità del trovato, come applicazione speciale all'analisi chimica non sembra doversi confondere con precedenti scoperte; e, mentre sarebbe arrischiato niegare che lo scienziato inglese abbia tratto profitto ne' suoi studii dai lavori di Priestley, di Dutrochet, di Döbereiner, di Mitchel, di Sommering, di Dubrunfaut e di altri, sarebbe ingiusto disconoscere il merito di avere introdotto nella pratica del laboratorio un mezzo comodo e sicuro per conseguire risultati d'un'importanza incontrastabile.

Dializzatore. — È il nome dell'apparecchio che serve alla dialisi. Esso è costituito da una specie di

Fig. 143.



staccio, o piuttosto da un fondo di staccio o tamburello, di 5 a 6 centimetri di alto, e 20 a 25 cent. di diametro, formato da una lamina di legno o meglio di gutta-perca piegata in circolo, e da un foglio di pergamena vegetale (carta pergamenata) stesavi e legatavi con più giri di refe; ciò che si pratica facilmente tuttavolta che il foglio sia reso umido. Il cerchio di gutta-perca può essere surrogato da uno analogo di vetro, e da un recipiente di vetro senza fondo, capace di farne le veci, come si vede dalla figura qui riportata (fig. 143).

Prima di fissare il diaframma al cerchio, è necessario assicurarsi della sua buona preparazione e che non sia forato in nessuna parte. A tal uopo si passa una spugna imbevuta d'acqua distillata sopra una superficie del foglio, e si osserva che l'acqua non

(1) Vedi più innanzi in nota la citazione di Guignet.

Digitized by Google

filtri minimamente e bagni la superficie opposta; se ciò accadesse, sarebbe necessario passare un pennello, intriso in una soluzione di albumina, sulla parte del foglio che si è lasciata infiltrare dall'acqua, quindi riscaldare gradatamente ed a sufficienza la carta pergamenata, fino a coagulare lo strato d'albumina. Un metodo più sicuro, seguito da molti, è quello di spalmare addirittura con un leggiero strato d'albumina l'intiera pagina del foglio di carta pergamenata, e farnela quindi coagulare con opportuno riscaldamento. Si capisce che il foglio deve essere di alcuni centimetri più largo del cerchio su cui deve adattarsi, tanto da rimanerne una porzione anche al di là del filo che ha servito per legarlo.

Nel dializzatore così preparato si versa il liquido sopra cui vuolsi sperimentare, in guisa però da formare uno strato dell'altezza di 1 centimetro soltanto, o poco più. Si mette quindi a galleggiare sull'acqua distillata contenuta in un recipiente più ampio, ed in quantità sufficientemente grande per favorire il passaggio di tutti i materiali diffusibili del miscuglio in esperimento: le sostanze colloidali rimangono nel dializzatore.

Qualora il diaframma non sia alterato per la natura dei liquidi con cui venne messo in contatto, lo stesso dializzatore può servire a più operazioni; basta, dopo averlo bene lavato, lasciarlo per 24 ore in contatto dell'acqua distillata, affinchè il diaframma possa spogliarsi di qualunque traccia di materia cristalloide che vi potesse essere rimasta aderente.

La durata di un'operazione, essendo connessa con varie condizioni, non può essere determinata che dai successivi assaggi eseguiti sopra il liquido dializzato. Quanto più la materia sarà diffusibile, tanto maggiore quantità ne verrà dializzata nell'unità di tempo e di superficie del dializzatore, sperimentando in condizioni identiche. In ogni caso però non è prudente lasciare il dializzatore immerso nello stesso liquido al di là delle 24 ore.

Graham, con soluzioni contenenti 2 gr. di materia secca e formanti uno strato di 1 centim. di altezza, sopra un diaframma colloidale della superficie di 1 decimetro quadrato, ha ottenuto nelle 24 ore, con temperatura costante di 12° c., i risultati seguenti (vedi *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ª ser., t. LXV, p. 168).

	Mat. secca grammi	Rapporto NaCl=1
Cloruro di sodio . . .	1,657	1,000
Acido picrico (1) . . .	1,690	1,020
Ammoniaca	1,404	0,847
Teina	1,166	0,703
Salicina	0,835	0,503
Zucchero di canna . . .	0,783	0,472
Amigdalina	0,517	0,311
Estratto di quercitrone .	0,305	0,184
» di campeccio . .	0,280	0,168
Cacciù	0,265	0,159
Estratto di cocciniglia . .	0,086	0,051
Acido gallotannico . . .	0,050	0,030
Estratto di tornasole . .	0,033	0,019
Caramele depurato. . .	0,009	0,005

(1) Le soluzioni dell'acido picrico e della teina furono fatte a 1 per 100, i prodotti quindi raddoppiati.

È facile scorgere dal quadro precedente, prestarsi la dialisi anche direttamente ad un'analisi compiuta, qualora trattasi della separazione di sostanze di un grado di diffusibilità relativa molto discosto, come sarebbe il caso del cloruro di sodio e del caramele. In ogni modo, la disparità sufficientemente pronunciata nel grado di diffusione relativa delle sostanze riportate nel quadro, dà modo benissimo di prevedere il vantaggio che si può ricavare dalla sua applicazione alla separazione dei principii vegetali.

Poche pubblicazioni finora si conoscono di studii diretti a questo scopo. Ci stringeremo a citare, come saggio dell'applicazione della dialisi alla determinazione dei corpi cristalloidi contenuti nelle piante, alcuni risultati di Attfield (*Journal de Pharmacie*, 4ª ser., t. III, p. 51). Egli ha estratto del nitro dallo stelo delle patate e dallo stramonio; del nitro e dello zucchero dalla lattuca; nitro e sali magnesiaci ed acido organico dalla belladonna; solfato di calcio dal cavolo. Non v'ha dubbio che, ripetendo queste esperienze sopra grande scala ed in svariate condizioni, potrebbero fornire risultati da condurre a conseguenze importantissime, dal punto di vista della fisiologia vegetale e delle applicazioni all'agricoltura.

DIALISI (APPLICAZIONE ALLA TOSSICOLOGIA) (*chim. toss.*). — Uno dei principali vantaggi dell'applicazione della dialisi alla ricerca dei veleni, sia minerali che d'origine organica, si è quello di poter giungere quasi sempre alla separazione dei medesimi, agendo direttamente sulle materie sospette, senza bisogno d'introdurre sostanze estranee nei liquidi da sottoporre alla prova, le quali sostanze spesso complicano le successive operazioni, e non di rado occultano reazioni importanti, lasciando l'operatore ora incerto, ora deluso nelle sue ricerche.

Come saggio di tale applicazione, riporteremo i risultati delle esperienze del Graham istesso sulla separazione dell'anidride arseniosa dai liquidi colloidali. Questo sperimento, come tutti gli altri analoghi riportati dall'A., venne eseguito con un dializzatore di 1 decimetro quadrato di superficie, ed un volume di liquido corrispondente a 50 centim. cub.;

Digitized by Google

il che dava una grossezza sul diaframma di soli 5 millimetri; l'acqua del recipiente esteriore misurava 1 litro, ossia era in volume 20 volte maggiore del liquido del dializzatore.

Una prima esperienza fatta con una soluzione di anidride arseniosa nell'acqua pura, nelle proporzioni di 5 per 100 (25 centigrammi in 50 c. c. d'acqua), diede, dopo 24 ore, 241 milligrammi d'anidride dializzata; cioè il 95 per 100 della quantità impiegata.

Istituite analoghe esperienze, mescolando all'anidride arseniosa forti quantità ora di albumina, ora di gomma, ora di gelatina, ebbe risultati pressochè identici al precedente; salvo, nel caso principalmente della gelatina, un poco più di ritardo nella dializzazione; proveniente, secondo Graham, da impedimento meccanico di movimento del liquido per la consistenza del magma gelatinoso, anzichè per un'azione speciale del magma stesso sulla intensità della diffusione.

Altri saggi vennero eseguiti dall'A. mescolando l'anidride arseniosa con bianco d'uovo coagulato, con latte, con birra (*porter*), con sangue defibrinato, con piccoli pezzi d'intestini animali mantenuti prima in macerazione per ventiquatr'ore, insieme coll'anidride, alla temperatura di 32° c. Sebbene in questi ultimi sperimenti l'anidride arseniosa non si trovasse che nelle proporzioni di $^1/_{10000}$, pure la quantità dializzata nelle ventiquattr'ore sorpassava la metà di quella introdotta nel miscuglio, ed il liquido trovavasi in condizioni tali, da poter essere direttamente assoggettato, previa concentrazione, all'azione dei reattivi.

Nelle proporzioni di $^1/_{10000}$, mescolato a latte ed a sangue defibrinato, l'A. sottopose ancora alla dialisi il tartaro emetico; i risultati non furono meno precisi e concludenti di quelli riferiti per l'anidride arseniosa. Anche la stricnina venne separata per dialisi dai fluidi animali; acidificando però in questo caso leggermente il liquido con acido cloridrico; siccome occorre praticare quando trattasi della separazione della maggior parte degli alcaloidi.

Se si considera che tutte le sostanze velenose solubili, qualunque sia la loro provenienza, sono cristalloidi, si può con sicurezza affermare essere la dialisi di un'applicazione generale e comodissima, per la preparazione dei liquidi da esaminare nelle quistioni chimico-legali.

Infatti, dopo le esperienze citate del Graham, se ne sono ripetute per ogni dove sopra un gran numero di sostanze diverse, nello scopo di verificare a un tempo la generalità del metodo, e studiare le condizioni speciali di sperimento che potrebbero essere reclamate dalla varia natura delle sostanze.

Sarebbe troppo di qui occuparci della separazione di questa o quella sostanza per mezzo della dialisi, affine di citare le avvertenze e i giudizii dei varii autori che fino ad oggi si sono occupati di tali studii; di ciò sarà convenientemente trattato negli articoli che si riferiscono ai singoli corpi studiati. Ma non ci sembra fuori di luogo riferire, come a complemento del soggetto, le conclusioni degli studii del Réveil (*Comp. rend. de l'Ac. des Scienc.*, 1865, t. LX, p. 453, e *Bulletin de la Soc. Chim.*, n. s., t. III, p. 188), siccome quelle che si riferiscono all'applicazione in generale della dialisi nella ricerca delle sostanze tossiche; tanto più che sembrano tendere a diffidare per molti casi l'operatore sulla efficacia rigorosa del metodo, ponendolo in avvertenza di non abbandonarvisi esclusivamente.

Quanto si conosce circa alla separazione per dialisi delle sostanze venefiche sembraci che si possa restringere nelle conclusioni seguenti:

1° La dialisi, ossia la separazione delle sostanze cristalloidi dalle colloidi per mezzo d'una membrana o di vasi porosi (1), può in qualche caso essere applicata con vantaggio alla ricerca dei veleni e alla loro separazione dalle materie organiche.

2° La presenza delle materie grasse è un ostacolo alla separazione, ma non assoluto; esso è tanto maggiore quanto ne è maggiore la quantità, e sono più divise (emulsionate).

3° La separazione dei colloidi e dei cristalloidi è tanto più rapida, quanto è più grande la diversità di temperatura fra i due liquidi, sebbene l'equilibrio si ristabilisca presto.

4° La presenza degli albuminoidi è un ostacolo più potente, quando trattasi di veleni che possono con essi contrarre combinazioni insolubili: tali sono i sali di rame, ferro, mercurio, piombo, stagno, ecc. In tali casi, se la dialisi ha dato risultati negativi,

(1) La membrana colloidale può essere surrogata da un diaframma di terra porosa, terra da pipe poco cotta — siccome riferisce Guignet, — la quale ha il vantaggio di non essere intaccata dai liquidi con cui viene messa in contatto. Il Guignet infatti, dopo avere ripetute con esito felice le principali sperienze del Graham, col diaframma di terra, potè collo stesso operarne altre, per le quali il diaframma di carta pergamenata non avrebbe potuto servire; sia per la natura dei liquidi solventi, che per quella dei corpi disciolti. Egli di più sta facendo tentativi per conseguire la dialisi per via secca, applicata cioè alla separazione di corpi che esigono elevata temperatura a costituirsi e mantenersi allo stato di fluidità. Se ciò effettivamente e generalmente è vero, se la sostituzione del diaframma di terra da pipe al diaframma colloidale non altera, come sembra, le condizioni del fenomeno, tutte le interpretazioni, in cui si attribuisce una qualunque azione speciale alla membrana colloidale, perderebbero ogni consistenza di verità, e la dialisi rientrerebbe nei fenomeni generali di diffusione, siccome fu detto a pag. 455. (G. M.)

Digitized by Google

bisogna scaldare all'ebollizione il liquido con acido nitrico o cloridrico; separare il coagulo, dividerlo, farlo bollire con acqua acidulata col medesimo acido, raccogliere i liquidi, riunirli e sottoporli al dializzatore.

5° La presenza delle sostanze albuminoidi non è così nocevole colle sostanze non capaci di combinarsi con esse; tali sono gli alcali organici, gli acidi arsenioso ed arsenico e loro sali, i cianuri alcalini, ecc. Tuttavolta la dialisi si effettua meglio e più prontamente allorchè se ne opera preventivamente la separazione con acqua acidula all'ebollizione; è d'uopo, in tutti i casi, agire sui residui coagulati.

6° Qualunque siano le precauzioni prese nelle operazioni, la separazione delle materie tossiche cristalloidi non è mai così assoluta perchè si possa agire direttamente sul prodotto dializzato con i reattivi ordinarii.

7° La separazione degli alcali organici tenuti in dissoluzione nei liquidi d'origine animale, latte, orina, sangue, bile, brodo, ecc., si fa lentamente ed in modo speciale per ciascuno di essi. Il passaggio continua qualche volta durante cinque e dieci giorni; si rende più spedita questa separazione cambiando ogni ventiquattr'ore l'acqua del vaso inferiore e la membrana separatrice.

8° La presenza degli alcali organici può essere verificata nel liquido dializzato per mezzo dell'ioduro doppio di mercurio e potassio; e quando si agisce sopra un liquido incolore, si può operare direttamente sul precipitato per caratterizzare l'alcaloide che lo costituisce.

9° Certi alcali organici, quali sono l'atropina, l'aconitina, la daturina, la solanina (1), la veratrina, e tra i corpi neutri la digitalina, non sono abbastanza specificati chimicamente; e per poter affermare la loro presenza in materie sospette e in giustizia, bisogna assolutamente fare ricorso all'esperimento fisiologico.

10° Lo stesso sperimento sarà indispensabile in tutti i casi in cui gli alcaloidi meglio specificati, come la morfina, la stricnina, la brucina, ecc., si saranno separati in istato d'impurezza, e mescolati colle materie estranee che ne modificano o ne mascherano le reazioni.

DIALISI PER LA PREPARAZIONE DELLE SOSTANZE COLLOIDI E DELLE CRISTALLOIDI (*chim. gen.*). — La depurazione di certe sostanze, che, secondo la classificazione del Graham, appartengono ai corpi colloidi, ha sempre presentato grandi difficoltà, e spesso insormontabili, principalmente nel caso di sostanze colloidali solubili: la dialisi sembra prestarsi alla soluzione del problema. Il Graham ha ottenuto, infatti, con questo metodo l'acido silicico solubile, due modificazioni di allumina solubili (l'allumina e la metallumina), il perossido e metaperossido di ferro, il ferrocianuro di rame, il ferrocianuro ferrico e ferroso, i saccarati ramico, ferrico, uranico, calcico e l'ossido di cromo solubili; non che gli acidi stannico, metastannico, titanico e tunstico, i quali dapprima non sembravano atti a prendere lo stato colloidale fluido. Fra i colloidi organici poi, l'A. ha sperimentato sul tannino, sulla gomma e gommati, sul caramelo, sull'albumina.

L'esposizione dei procedimenti eseguiti nei singoli casi, e dei risultati ottenuti, appartenendo alla storia di ciascuna delle sostanze mentovate, rimandiamo perciò il lettore a quelle denominazioni. Ci limiteremo qui ad accennare quanto si riferisce alle

(1) Avendo, è già qualche tempo, avuto occasione di occuparci della ricerca di questo alcaloide in un caso sospetto di veneficio, ci venne fatto scuoprire una reazione, non comune ad alcuno dei più noti alcaloidi, e della quale non abbiamo trovato cenno negli autori da noi consultati. All'articolo SOLANINA verranno riferiti alcuni particolari intorno alla ricerca ed alle proprietà di questo corpo, che abbiamo avuto occasione di studiare; intanto, benchè fuori luogo, approfittiamo di questa nota per pubblicare la citata reazione, tuttora inedita. Eccola:

Si dispongano alcune goccie di soluzione di solanina in un vetro da orologio, od in una cassulina di porcellana, vi si aggiungano una o due gocce d'acido cloridrico, quindi una o due gocce — secondo la concentrazione del reattivo — di cloruro platinico. Evaporando ora a bagno maria fino quasi a secco, appare una colorazione dapprima rosa, poi di un porpora intensissimo, che diventa violacea proseguendo il riscaldamento. Se, appena comparsa la colorazione, si cessa di riscaldare, ritirando la cassulina dal bagno, la colorazione lentamente scompare; ma ritorna a comparire rimettendo la cassulina sul bagno; ciò si può ripetere quante volte piace, basta non prolungare di soverchio il riscaldamento, nè spingerlo al di là del necessario per ottenere la colorazione porpora. — Se la soluzione della solanina è alcolica, la reazione è più sollecita e più netta; ciò probabilmente dipende dacchè in tal caso la solanina è più pura, eliminando l'alcole alcune tracce di sali che non di rado disturbano od offuscano la reazione.

Questa reazione, ottenuta prima con solanina del Merck, fu verificata poscia con quella da noi estratta dalle bacche del *solanum nigrum* e del *sodomeum*, dalla dulcamara, dalle patate, dalle melanzane, dal pomodoro; la qual cosa lascia credere, come era a supporsi, essere la solanina di tutte queste provenienze l'identica sostanza. — Si noti che la citata reazione non è da confondere colla colorazione rossa che prendono le soluzioni di solanina e di solanidina, quella nell'acido nitrico, questa nel solforico, siccome è riferito dagli autori. (G. M.)

Digitized

due modificazioni di allumina, all'ossido di cromo, al caramele e all'albumina, i cui argomenti furono già trattati nei fascicoli precedenti; ma non in tutti si tenne parola dell'applicazione che ci occupa.

Le operazioni si fanno con un dializzatore di maggiori o minori dimensioni, secondo che si vogliono

Fig. 144.

eseguire semplici assaggi, o preparazioni in grande di sostanze colloidi; in tutti i casi si osserva sempre la precauzione, che lo strato liquido sul diaframma non abbia una grossezza maggiore di 10 a 12 millimetri, e l'acqua del vaso esterno sia in volume almeno 20 volte più grande del liquido contenuto nel dializzatore, cambiando questa almeno una volta nelle 24 ore.

Allumina solubile (vedi vol. I, pag. 674). — Si discioglie nel cloruro alluminico una certa quantità di allumina idrata e si pone il liquido a dializzare. Il solo cloruro è diffuso attraverso la membrana; infatti, se si esamina il liquido dopo qualche giorno, si trova che le proporzioni fra il cloruro e l'idrato aggiunto non sono più quelle di prima; l'eccesso di allumina è rimasto nel dializzatore, conservando sempre lo stato di liquidità. Bastano 20 a 25 giorni perchè l'allumina sia separata dall'acido cloridrico; tanto, che una soluzione di nitrato di argento ne sveli appena tracce.

La soluzione di allumina è molto instabile; essa viene coagulata da minime quantità di sali, di acidi, di colloidi; l'alcole e lo zucchero però non la coagulano; spesso si coagula nel dializzare prima ancora che l'acido cloridrico sia intieramente eliminato; tutto ciò spiega la grande difficoltà della sua preparazione allo stato di purezza. La sua stabilità è maggiore se molto diluita; una soluzione a 0,5 per 100 può sopportare l'ebollizione senza coagulare; ma ridotta a 1 per 100, la coagulazione è istantanea; comunque diluita però, non si conserva liquida che per pochi giorni.

Una goccia di soluzione lasciata cadere sopra una carta di tornasole arrossata, si coagula e forma all'ingiro del coagulo un anello azzurrognolo, che svela una reazione debolmente alcalina. L'allumina in questa forma è ancora un mordente, e possiede tutte le proprietà della base degli allumi ordinarii, ciò che la distingue dalla

Metallumina solubile. — Graham ha sottoposto alla dialisi una dissoluzione di acetato d'allumina modificato dal calore, allo scopo di preparare con questo mezzo l'allumina solubile di Walter Crum. Già al 13° giorno l'allumina, sempre liquida, non conteneva più che 2,8 per 100 di acido acetico.

Essa però costituisce uno stato isomerico; non possiede più la proprietà dei mordenti; è insipida e indifferente alle carte reattive; è precipitabile nella forma di coagulo, insolubile in un eccesso di acido. In tutto il resto somiglia perfettamente all'allumina, salvo, secondo Walter Crum, che la metallumina esige, per essere precipitata, quantità di acetati, nitrati o cloruri maggiori che di solfati.

Ossido di cromo solubile. — Si prepara, come nel caso precedente, una soluzione d'idrato cromico nel cloruro; ciò che si ottiene impiegando idrato di recente preparazione e lasciandolo in contatto alquanto prolungato col cloruro. In tale soluzione sottoposta alla dialisi, il Graham trovò che dopo 22 giorni non si conteneva più che 8 per 100 di acido cloridrico; dopo 38 giorni la soluzione si coagulò in parte, ed allora l'acido e l'ossido erano rispettivamente ridotti a 1,5 e 98,5 per 100.

L'ossido solubile costituisce un liquido di color verde cupo, il quale può essere riscaldato e diluito con acqua senza alterarsi. Tracce di sali, acidi, ecc. lo coagulano, ed il coagulo non è più ridisciolto dall'acqua nemmeno coll'aiuto del calore. L'autore non ha sperimentato se sottoponendo alla dialisi l'acetato di cromo, si ottiene l'isomero corrispondente alla metallumina, l'ossido metacromico, siccome sembra prevedibile.

Albumina. — Si fa una mescolanza intima di una soluzione d'albumina delle uova con acido acetico, e si mette a dializzare. Bastano 3 o 4 giorni perchè tutti i sali alcalini e terrosi sieno compiutamente eliminati; di maniera che l'albumina rimasta sul diaframma brucia senza lasciare tracce di ceneri. Per altro essa contiene ancora il solfo della sua composizione e qualche traccia di acido acetico, tanto da comunicarle una reazione debolmente acida e la proprietà di coagulare il latte per l'azione del calore.

L'albumina pura è pochissimo diffusibile attraverso un diaframma di carta pergamenata, 2 $^1/_2$ volte meno della gomma, 1000 volte meno del cloruro di sodio; la diffusione poi è intieramente arrestata se il diaframma colloidale è formato da albumina coagulata. Queste esperienze vennero anche eseguite coll'albumina pura, preparata col metodo di Wurtz (vedi vol. I, p. 429).

Digitized by Google

Caramele. — Il caramele grezzo (vedi vol. III, p. 683) sottoposto alla dialisi abbandona per diffusione alcuni de' suoi materiali, lasciando sul diaframma una sostanza, il cui potere colorante, a parità di peso, è ben cinque volte maggiore del caramele grezzo primitivo. Questo corpo, che è il più solubile della serie di quelli che costituiscono il caramele grezzo, può essere preparato anche più facilmente precipitandolo dalla sua soluzione per mezzo dell'alcole; purchè si ripeta la soluzione e la precipitazione fino a che il precipitato, dapprima pastoso, si è fatto polverulento.

La soluzione al 10 per 100 del caramele, nell'uno o nell'altro modo depurato, è gommosa e si trasforma facilmente in un magma tremolo, intieramente solubile nell'acqua tanto a caldo che a freddo. Disseccato a bassa temperatura, o meglio nel vuoto, dà una massa nera brillante, elastica finchè conserva certa umidità. Perfettamente secco non perde la sua solubilità anche riscaldato a 120°; ma se la disseccazione venne effettuata a bagno maria, il prodotto non è più solubile nell'acqua, nè a freddo, nè a caldo.

Il caramele liquido è senza sapore; esso è sensibile all'azione dei reattivi, come tutti i suoi congeneri; gli acidi minerali, moltissimi sali e l'alcole lo precipitano o lo coagulano. Il precipitato è polverulento, nero, insolubile nell'acqua tanto a freddo che a caldo.

Le due modificazioni, solubile e insolubile, hanno la stessa composizione; costituiscono quindi i due stati colloidali, corrispondenti a quelli dei colloidi già menzionati.

Il caramele insolubile può riprendere la sua solubilità per l'azione degli idrati alcalini. A tale uopo si tratta con una soluzione diluita di potassa caustica; prima a freddo, fino a che è diventato d'aspetto gelatinoso, quindi si riscalda dolcemente fino a perfetta dissoluzione. Si separa per dialisi la maggior parte della potassa; si facilita la separazione dalle ultime porzioni aggiungendo al liquido del dializzatore acido acetico in eccesso; in poco di tempo tutta la potassa viene eliminata, e rimane nel dializzatore il caramele solubile puro. Ad eliminare le ultime porzioni dell'alcali basterebbe anche la semplice azione dell'acido carbonico; ma in tal caso la separazione sarebbe meno pronta.

Preparazione delle sostanze cristalloidi. — Nella preparazione delle sostanze cristalloidi per mezzo della dialisi, non è altro che invertito lo scopo delle operazioni precedenti; e mentre per i colloidi il prodotto utile rimane nel dializzatore, per i cristalloidi si raccoglie nel vaso inferiore assieme alle altre sostanze diffuse. Valga un esempio per tutti. Se si pone a dializzare dell'orina, l'urea e tutti i sali passano nel liquido sottostante; questo evaporato a bagno maria, e il residuo secco trattato con alcole, cede a quest'ultimo l'urea, in tale stato di purezza, che, come afferma il Graham stesso, si può ottenere benissimo cristallizzata evaporando convenientemente la soluzione alcolica.

DIALISI (APPLICAZIONE INDUSTRIALE DELLA) (*chim. tecn.*). — Come saggio di applicazione della dialisi alle industrie ci restringeremo a citare la depurazione dei melazzi e degli sciroppi nella fabbricazione e raffineria degli zuccheri, non che l'estrazione del succo di carne dalla salamoia in cui venne conservata.

L'iniziativa di quest'ultima applicazione si deve al signor Alessandro Whitelaw di Glasgow: questi, mettendo in pratica gli insegnamenti del Graham, riuscì a ricavare un sostanzioso e sano alimento dalla salamoia in cui vennero conservate le carni alimentari. A tal fine egli riempie di salamoia, preventivamente filtrata, un certo numero di vesciche, alle quali ha adattato un collo ed un tappo di guttaperca, e così preparate le sospende in tini contenenti acqua, nella quale le vesciche restano immerse. È ovvio comprendere ciò che deve avvenire: tutti i sali, cloruro di sodio principalmente e nitro, passano per diffusione nell'acqua dei tini; i materiali poco o punto diffusibili attraverso le vesciche rimangono nell'interno delle medesime. Dopo tre o quattro giorni, durante i quali l'acqua dei tini sarà stata cambiata due volte nelle 24 ore, le vesciche contengono un liquido che può dirsi, come è diffatti, un estratto di carne; questo, senza bisogno d'ulteriore preparazione, ridotto alla dovuta consistenza, può essere conservato e posto in commercio come alimento sanissimo, sostanzioso e gradevole.

Depurazione dei melazzi (*vedi* ZUCCHERO [FABBRICAZIONE DELLO], *chim. tecn.*). — Quanto si disse sulla dialisi in generale ci dispensa dall'addurre considerazioni per dimostrare che l'applicazione di cui ci occupiamo presentemente può essere trattata così bene all'articolo DIALISI come lo sarebbe all'articolo DIFFUSIONE, od all'articolo OSMOSI: e ciò ad onta che le esperienze concludenti sulla depurazione dei melazzi, per diffusione attraverso un diaframma di carta pergamenata, abbiano una data molto anteriore all'applicazione del metodo dialitico.

I melazzi possono considerarsi formati da un miscuglio di zucchero e di sali organici ed inorganici, tra cui predominano a preferenza il nitrato ed il cloruro potassico; ed è principalmente per l'azione dei sali alcalini che una porzione rilevante di zucchero è mantenuta allo stato incristallizzabile nei detti melazzi. Dubrunfaut, che è l'autore del metodo di cui parliamo, avrebbe trovato che una parte di salino basta a rendere incristallizzabile ben 4 parti di zucchero. Ognuno vede quanto vantaggio sarebbe per derivare alla fabbricazione degli zuccheri dall'applicazione d'un metodo industriale che raggiungesse lo

scopo di sottrarre ai melazzi la maggior parte dei sali che contengono, senza perdita, o relativamente esigua, di zucchero.

Dietro favorevoli risultati ottenuti in piccoli assaggi, Dubrunfaut fece nel 1854 l'esperimento in grande, che riuscì soddisfacente; per cui chiese ed ottenne brevetto d'invenzione. L'A. dà il nome di *osmogeno* al suo apparecchio; denominazione giustamente applicata, in quanto si compiono in esso fenomeni d'endosmosi e di esosmosi come nell'apparecchio di Dutrochet; ed ha il merito di ricordare, quasi in atto di riconoscenza, l'illustre scienziato dalle cui esperienze, forse più che da altre, ebbe principio e guida il nuovo trovato.

L'apparecchio, con cui Dubrunfaut ha conseguito il procedimento industriale per la depurazione dei melazzi, si compone di 50 a 60 quadri, delle dimensioni di 1m,15 per 0m,90, ovvero di 1 metro per 0m,66, formati da telai di legno, sui quali sono stesi e fissati altrettanti fogli di carta pergamenata; essi sono disposti verticalmente in una cassa, ed ivi fissi e stretti in modo da formare un insieme da cui l'acqua non infiltri. La grossezza dei telai è tale, che lo spazio tra foglio e foglio riesce di 1 centim. circa. I compartimenti alterni sono rispettivamente in comunicazione; ossia comunicano tra loro i pari, e così i dispari. Negli uni passa una corrente discendente di acqua calda, negli altri una corrente ascendente di melazzo.

Non essendo indifferente, anzi essendo di grande importanza, pei risultati utili, la temperatura dei liquidi e la densità loro relativa, diremo fin d'ora che i migliori risultati si ottengono quando l'acqua circolante è mantenuta ad una temperatura fra i 70° e gli 80° (1), i melazzi hanno una densità di 40° a 45° Baumé, sottraendo l'acqua dall'apparecchio quando ha raggiunto una densità di 1° a 2°. Gli areometri applicati, come lo sono, all'apparecchio, rendono facile il governo dell'operazione e permettono di potervi destinare un operaio qualunque.

La figura che riportiamo più innanzi e le indicazioni relative ci dispensano di entrare in maggiori particolari sull'apparecchio. Aggiungeremo soltanto che a ben procedere esige grande nettezza; è perciò necessario nelle grandi fabbriche sospendere ogni due giorni il lavoro, e, prima con acqua acidula di acido cloridrico, poscia con un getto di vapore, ripulire l'interno dell'apparecchio; pratica indispensabile, suggerita dallo stesso Dubrunfaut. Lo apparecchio non ha bisogno di grande sorveglianza, basta regolare convenientemente le chiavette e mantenere i liquidi di carica alla temperatura di 100° o vicino. Un uomo ed un ragazzo possono bastare al governo di un sistema di molti apparecchi.

È facile comprendere come, nelle condizioni del trattamento dei melazzi ora descritto, non sia possibile esaurirli compiutamente e ricavare tutto lo zucchero che contengono, l'operazione essendo fondata sulla ineguale diffusibilità delle sostanze mescolate, sali e zucchero, la quale, per quanto notevole, non è però sufficiente. Lo Stammer, partendo dallo scopo principale della dialisi, separazione dei colloidi dai cristalloidi, sperimentò sopra melazzi in cui, per mezzo della calce, aveva precipitato e reso poco solubile lo zucchero. Le sperienze di laboratorio (*Jahresbericht*, 1867, t. VII, p. 311, e *Polyt. Journal*, t. 189, p. 154) riuscirono efficacissime; ma l'applicazione in grande sembra contrariata dalla pronta alterazione della carta pergamenata; l'intento sarebbe forse assicurato qualora si riuscisse a sostituire all'attuale un diaframma più resistente e duraturo.

D'altra parte, ponendosi pure nelle peggiori condizioni dell'applicazione del metodo osmotico nella depurazione dei melazzi, il vantaggio sugli antichi metodi industriali è praticamente affermato e rilevante. Ma esso diventerà ben maggiore quando, seguendo i suggerimenti di Dubrunfaut stesso, le grandi fabbriche almeno stabiliranno accanto alla raffineria degli zuccheri una distilleria di alcole. La doppia industria renderà possibile nulla perdere di quanto è effettivamente vantaggioso; le acque di esosmosi, prima perdute, verranno sottoposte alla fermentazione, quindi distillate; i sali alcalini ricuperati, in parte per cristallizzazione — nitrato e cloruro potassico — in parte verranno trasformati in carbonato colla calcinazione. La possibilità di utilizzare queste acque permetterà di meglio esaurire l'azione osmotica sui melazzi, sicuri che la maggiore quantità di zucchero diffuso assieme ai sali non va perduta; e i melazzi più depurati daranno miglior prodotto.

I primi ad applicare industrialmente l'osmogeno

(1) Walkhoff ha fatto varie sperienze intorno a questo procedimento, allo scopo soprattutto di studiare gli effetti della temperatura per conseguire i migliori risultati: ecco, p. e., alcuni dati forniti dall'A.:

Sottoponendo alla prova un melazzo contenente zucchero e sali nelle proporzioni di 48 a 10, diventò

56 : 10 sperimentando a 16°, o 18°
64 : 10 » a 60°, o 62°.

I sali, egli dice, sono eliminati in una proporzione più considerevole che lo zucchero. Le materie organiche non zuccherine sono meglio eliminate ad alta temperatura; a 45°, p. e., non ne passa per diffusione che il 28 per 100, mentre tra 60° o 62° se ne elimina il 51,3 per 100. — L'A. ricorda che la qualità del diaframma ha molta influenza sulla riuscita dell'operazione; egli ritiene che la migliore carta pergamenata, che trovasi in commercio, è quella fabbricata a Vienna con due fogli sottili riuniti insieme (*Dingler's polyt. Journal*, 1868, t. CLXXXVI, p. 44).

di Dubrunfaut alla depurazione dei melazzi e degli sciroppi furono Camichel e C^a, fabbricanti di zucchero e distillatori a Tour-du-Pin (Isère). Ecco lo schizzo di uno di questi apparecchi, che riportiamo dal bell'opuscolo *Physique moléculaire* ecc. dell'abate Moigno.

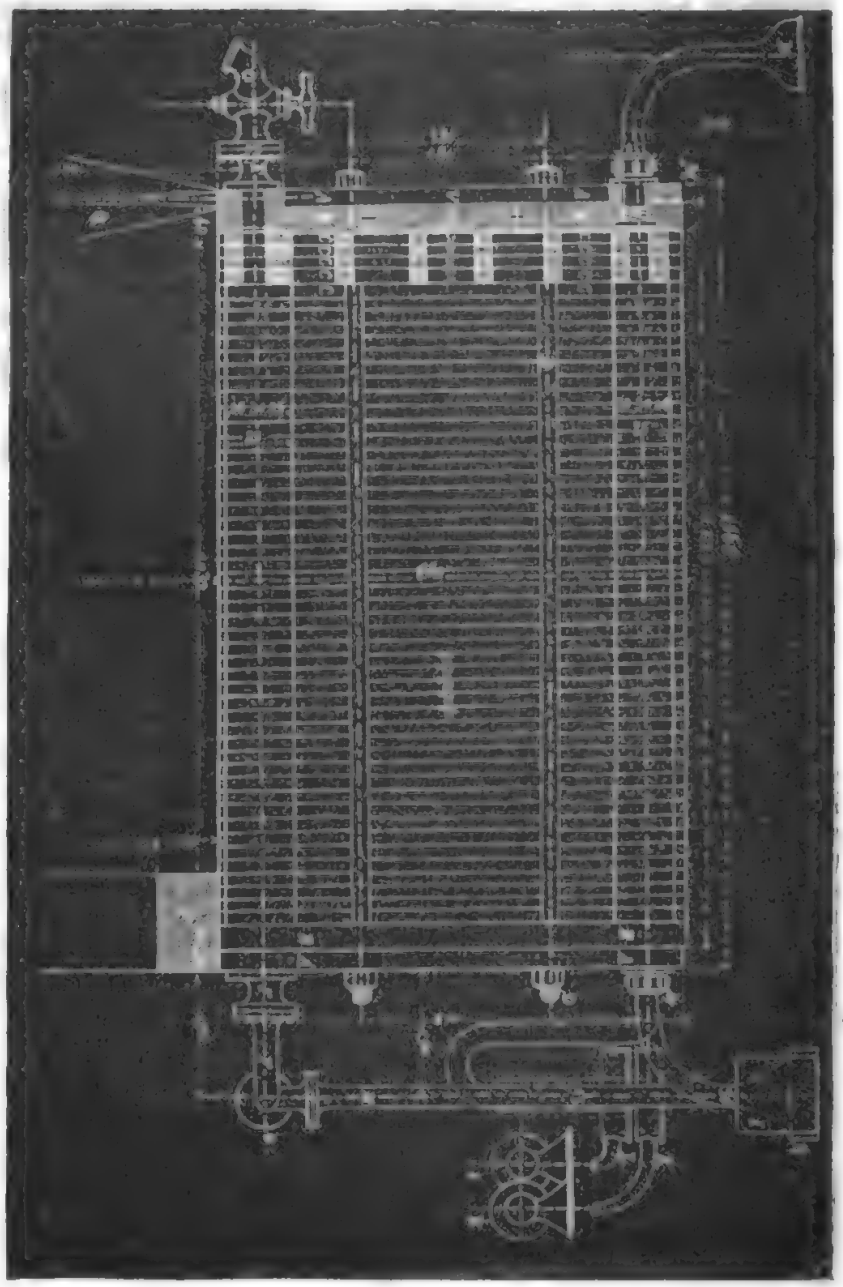


Fig. 145.

A A. Spranghe di ferro che servono di armatura alle sponde B B.
B B. Sponde in tavoloni di quercia riuniti con linguette di riporto.
C C C. Quadri, compartimenti del sciroppo.
C' C'' C'. Quadri, compartimenti dell'acqua.
D D. Chiavarde di 25 millim.
E E. Tubulatura di ghisa, internamente forata per ricevere piccoli tubi di ferro, e che serve a mantenere insieme i tavoloni BB e le spranghe di ferro A.
F. Condotto di rame di 0m,010 per la comunicazione delle due serie di quadri.
G. Chiave di comunicazione.
H. Imbuto e tubo d'alimentazione del sciroppo.
I. Imbuto e tubo d'alimentazione dell'acqua.
K. Provetta delle acque d'esosmosi.
L. Provetta del sciroppo osmosato.
M M. Ghiere di riunione in bronzo.
N. Tubo d'aria pei compartimenti dell'acqua.
O. Chiavi a becco, di bronzo, per incaricare l'apparecchio.
P. Intelaiatura di legno su cui poggia l'apparecchio.
Q. Supporti di ferro.
R. Tubo di scolo dell'acqua d'esosmosi.
S. Tubo di scolo pel sciroppo osmosato.

Dopo tutto, se si dovesse accettare come industrialmente riuscito il processo semplicissimo di estrazione dello zucchero dalle barbabietole, proposto e messo in pratica da Giulio Robert di Seelowitz (Moravia) (vedi ZUCCHERO [FABBRICAZIONE DELLO], *chim. tecn.*), — come condurrebbe a credere il premio conseguito dal Minchin di Aska all'ultima Esposizione internazionale di Parigi, per zucchero incontrastabilmente il più bello di quanti erano in mostra — l'osmogeno, applicato a questa

Digitized by Google

industria, sarebbe destinato a cessare i suoi servigi prima d'avere raggiunto forse tutti quei perfezionamenti pratici di cui è capace.

Ma sembra molto probabile invece che l'apparecchio del Dubrunfaut debba concorrere a completare e rendere industrialmente pregevole il procedimento di Robert. Infatti, consiste questo nello estrarre dalle barbabietole, sottilmente affettate, il succo zuccherino per diffusione, mantenendole per un certo tempo in contatto coll'acqua. Ammesso che nell'acqua si diffonda lo zucchero per intiero — e non ne dubitiamo — è naturale che vi si troveranno in pari tempo diffusi con esso i sali, la maggior parte dei quali sono di gran lunga più diffusibili dello zucchero. Ora, se si deve alla presenza di questi l'incristallizzabilità di una buona parte dello zucchero degli sciroppi, è facile comprendere l'utile che si avrà dalla loro sottrazione, applicandovi l'osmogeno.

DIALLAGIO (*chim. min.*). — Importante minerale del tipo pirossenico, nella tribù dei silicati. Si trova abbondantemente diffuso nelle eufotidi, serpentine, masse anfiboliche e pirossaniche di innumerevoli luoghi, fra i quali giova citare l'Hartz, la Valtellina, il Mussineto, l'isola d'Elba, gli Appennini centrali, Prato presso Firenze, la Cornovaglia, la Svizzera, la Baviera, la Corsica, gli Urali. Le sue forme sono isomorfe con quelle del diopside e di altri pirosseni.

La struttura ne è affatto laminosa, con facilissime sfaldature. Colore grigio, verde cupo, giallo verdastro bronzato, bruno, ecc.; lucentezza metalloide o perlacea. Durezza = 4,0; peso specifico = 3,2. Al cannello fonde facilmente in smalto grigio o verde. Inattaccabile dagli acidi.

I. *Varietà di Baste* (Hartz), analisi di Rammelsberg. II. *Var. di Prato*, an. di Köhler. III. *Var. di Piemonte*, an. di Regnault. IV. *Var. di I. Skye*, an. di Rath.

	I.	II.	III.	IV.
Silice	52,00	53,20	50,05	51,30
Calce	16,29	19,09	15,63	20,15
Magnesia	18,51	14,91	17,24	14,85
Ossido ferroso	9,36	8,67	11,98	13,92
Ossido manganico		0,38	»	0,25
Allumina	3,10	2,47	2,58	0,76
Acqua	1,10	1,77	2,13	0,21
	100,36	100,49	99,61	101,44

La varietà indicata come *iperstene* di Bracco (Genova) contiene del vanadio.

DIALLOGITE (sin. *Rodocroisite*, *Manganese ossidato-carbonato*, *Spato di manganese*, *Spato roseo*, ecc.) (*chim. min.*). — È il carbonato anidro di manganese, omeomorfo coi carbonati romboedrici di calcio, magnesio, ferro e zinco. Nel suo romboedro primitivo si ha il valore R : R = 106°,51'. Se ne hanno varietà in nitidi cristallini pure romboedrici, in masse granulari, in concrezioni, perfino in polvere tenuissima. Il colore è roseo o giallognolo, talvolta fulvo o bruno. Al cannello annerisce, decrepita ma non fonde. Col sale di fosforo o col borace dà vetro ametistino. Solubile con effervescenza nell'acido cloridrico. Durezza = 4,5; peso specifico = 3,59.

I. *Varietà di Freyberg*, an. di Berthier. II. *Var. di Kapnick*, an. di Stromeyer. III. *Var. di Voigtsberg*, an. di Kersten. IV. *Var. d'Irlanda*, an. di Kane.

	I.	II.	III.	IV.
Carbonato di manganese	89,2	89,91	81,42	74,55
» di ferro	7,3	—	3,10	15,01
» di calce	8,9	6,05	10,31	—
» di magnesia	1,6	3,30	4,28	—
	100,0	99,26	99,11	89,56

Le varietà I e II diedero un poco di acqua igroscopica; la varietà IV quasi 10 per 100 di materie organiche e impurità minerali. Accompagna i minerali metalliferi di argento, piombo, rame, manganese, ecc. nelle miniere di Kapnick (Ungheria), Nagyag (Transilvania), Elbingerode (Hartz), Freyberg (Sassonia), ecc. Si trova pure nei giacimenti americani della Nuova Jersey, e abbonda nelle miniere Austin nella Nevada.

DIALOSA (*chim. tecn.*). — Sostanza gelatiniforme, trovata da Payen nel tessuto che avvolge i cotiledoni dei frutti di una leguminosa proveniente dalla Cina.

Digitized by Google

e specialmente dalla provincia di Shang-hai, e che si usano per farne saponata, raschiando col coltello la maggior parte dell'epicarpio, indi colla superficie raschiata confricando la biancheria con acqua. Esaminati dal Decaisne, li conobbe appartenenti ad un *dialium*. Similmente i germi di altra leguminosa, una *gleditschia*, diedero lo stesso effetto; onde il Payen si occupò ad estrarne il principio saponaceo, per esaminarlo, ed a cui impose il nome di *dialosa*, avendo verificato che differisce dalla pectina, dall'acido pectico, dalla pectosa e dalla gelosa.

La dialosa è una secrezione speciale, amorfa, del tessuto perispermico sotto l'epispermo dei grani del detto *dalium*, ed empie gl'intervalli fra le cellule strette, e poi si estende sulla faccia esterna di ciascun cotiledone. Possiede un carattere distintivo per cui può essere conosciuta facilmente, ed è quello di assorbire gradatamente 30 volte il peso di acqua, producendo a freddo una gelatina voluminosa, incolora, diafana. Se, per esempio, si tuffa un mezzo perisperma del *dalium* entro ampio vaso, e vi si sopraversa da 30 a 40 volte il volume di acqua, si vedrà dopo un'ora che la materia gelatinosa apparisce sugli orli, in mammelloni gonfiati, in guisa che, trascorse 24 ore, la massa della gelatina, traboccando da ogni parte, avvolgerà il tessuto secretore idratato, che rimane opaco sensibilmente in ragione della sua maggior densità.

Mentre la gelatina si gonfia, l'acqua si fa acida; e rinnovandola per cinque o sei volte, porta seco una porzione della sostanza gelatinosa, disgregata, divenendo mucilaginosa e precipitabile dall'alcole in fili, analoghi a quelli della pectina.

Per purificarla e separarla dal tessuto perispermico, si raddoppierà il volume dell'acqua, si agiterà con forza e si passerà, premendo forte, per pannolino bagnato in precedenza.

Versando nuov'acqua sul tessuto perispermico, macerando e passando per tela, si avrà nuova quantità di gelatina; replicando cinque o sei volte l'operazione, se ne estrarrà dell'altra.

Il liquido gelatinoso, esposto ad evaporazione secca, su piatto di porcellana, fornisce una sottile crosticina, diafana, incolora e staccata spontaneamente dal piatto, la quale si gonfia immediatamente coll'acqua, si scioglie nell'acido solforico a 60° c., senza coloramento e senza acquistare, come fa la cellulosia, la proprietà d'inazzurrire coll'iodio. La soluzione mucilaginosa non muta consistenza bollendo, e neppure con qualche centesimo di ammoniaca, potassa o soda, posto eziandio che si scaldi a 100°. Non dà coaguli col sale marino, coi solfati di calce, rame, zinco, ferro, allumina, potassa, nè col tannino; precipita coll'acqua satura di barita o acetato basico di piombo, e coll'alcole in proporzione di 10 centesimi ed oltre, ed il coagulo si va contraendo.

Payen non ne istituì l'analisi elementare; tuttavolta aggiunge che, qualora risultasse identica con quella della cellulosia o di altra simile materia, ciò non toglierebbe che non fosse un principio immediato, a sè, diverso dagli analoghi in istato isomerico almeno.

DIALURAMMICO ACIDO (sin. *Acido uramilico; Bidialurato di ammoniaca*) (*chim. gen.*). — Fu ottenuto la prima volta da Laurent, poscia da Liebig e Woehler, in ultimo da Gregory. Laurent gli attribuì la formola $C^8H^9Az^5O^7$, che fu pure adottata da Gmelin, e secondo la quale avrebbe la genesi seguente:

$$2(C^4H^4Az^2O^4) + AzH^3 - H^2O = C^8H^7(AzH^3)AzO^7.$$

Gregory lo considerò come un dialurato acido di ammoniaca, $C^4H^4Az^2O^4,C^4H^3(AzH^4)AzO^4$, ammettendovi un atomo di ossigeno e due atomi d'idrogeno di più.

Liebig e Woehler invece gli attribuirono la composizione $C^{16}H^{20}Az^{10}O^{15}$, deducendola dall'analisi, in cui trovarono 32,09 di carbonio; 3,59 d'idrogeno; 23,23 di azoto. La formola data da Gregory importerebbe 31,4 di carbonio; 3,6 d'idrogeno; 12,9 di azoto. È da notare che l'analisi di Liebig e Woehler fu condotta sul corpo non tenuto a quella temperatura in cui i cristalli rimangono secchi.

Per prepararlo si fa bollire con acqua una soluzione di dialurammide fatta nell'acido solforico a freddo, oppure mettendo a svaporare una soluzione di tionurato di ammoniaca dopo aggiuntavi una discreta quantità di acido solforico.

È in prismi quadrangolari e trasparenti od in aghetti setacei quando si depone per evaporazione rapida. Arrossa alquanto la carta di tornasole; a 100° piglia colore rosso senza diminuire di peso. Si scioglie in 6 ad 8 p. di acqua fredda ed in 3 di bollente, ed anche nell'acido solforico senza che imbruni o svolgasi del gas. Forma sali cristallizzabili cogli alcali, e precipita i sali di barita, di calce e d'argento quando si aggiunge ammoniaca: il precipitato argentico contiene circa 64 p. c. di metallo. Si scioglie non alterato nell'acido nitrico freddo, ma si scompone bollendolo nell'acido concentrato. Bollito con acido solforico o solfidrico ingenera acido dialurico, mentre in parte si trasforma in allossantina per assorbimento dell'ossigeno atmosferico.

DIALURAMMIDE (sin. *Uramile*), $C^4H^5Az^3O^3 = Az,C^4H^3Az^2O^3,H^2$ (*chim. gen.*). — Fu scoperta da Liebig e Woehler e studiata pur anco da Laurent. Si ottiene dalla mescolanza di soluzioni di al-

lossantina e di cloruro di ammonio, bollita in precedenza per espellerne l'aria, e seguitando a bollire finchè sia scomparso il colore porpora che si manifesta. La dialurammide cristallizza, e l'acqua madre contiene dell'allossana e dell'acido cloridrico:

$$\underbrace{C^8H^4Az^4O^7}_{\text{allossantina}} + AzH^4Cl = \underbrace{C^4H^5Az^3O^3}_{\text{dialurammide}} + \underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{allossana.}} + HCl$$

Si può ottenere eziandio colla bollitura di una soluzione acquosa di acido tionurico e di tionurato di ammoniaca, insieme con acido cloridrico o solforico, finchè diventi torbido e lasciando poi a raffreddare. Dalla soluzione concentrata la dialurammide si solidifica in magma cristallino:

$$\underbrace{C^4H^5Az^3SO^6}_{\text{ac. tionurico}} + H^2O = \underbrace{C^4H^5Az^3O^3}_{\text{dialurammide.}} + H^2SO^4$$

Cristallizza in aghi duri e scoloriti, uniti a ciuffi, di un lucido setaceo, e che diventano rossi quando si espongono nell'aria contenente traccie di ammoniaca. Sono insolubili nell'acqua fredda, un tantino nella bollente, da cui si depongono per raffreddamento. L'acido solforico li scioglie a freddo; l'acqua ne riprecipita la dialurammide inalterata. La potassa fredda e l'ammoniaca li sciolgono pure; ma gli acidi li riprecipitano.

Trattata la dialurammide coll'acido nitrico, svolge vapori nitrosi, e forma una soluzione d'onde si separa allossana, concentrando; nell'acqua madre rimane nitrato di ammoniaca:

$$\underbrace{C^4H^5Az^3O^3}_{\text{dialurammide}} + O = \underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{allossana.}} + AzH^3$$

Allorchè si satura colla dialurammide una soluzione calda e diluita di potassa, svolgesi ammoniaca e si forma una soluzione di un giallo pallido, che assorbe l'ossigeno dall'aria, gradatamente passa al porpora, e depone cristalli di un giallo d'oro di purporato di potassa; nell'acqua madre si contengono mesossalato ed allossanato di potassa.

In soluzione ammoniacale la dialurammide è decomposta per bollitura, volge al porpora e depone cristalli di purpurato di ammoniaca o muresside. La stessa soluzione mescolata con allossana, pure disciolta, dà nascimento allo stesso prodotto, il quale si forma ancora con aggiungere gradatamente ossido di mercurio o di argento, a poco a poco, alla dialurammide sospesa nell'acqua bollente, con che il metallo rimane ridotto senza sviluppo di gas, e si forma un liquido porporino. L'ossido in eccedenza, per quanto lieve, scolora la soluzione, che in allora contiene allossanato ammonico.

La dialurammide disossidando il metallo ingenera acqua e muresside:

$$\underbrace{2C^4H^5Az^3O^3}_{\text{dialurammide}} + O = \underbrace{C^8H^8Az^6O^6}_{\text{muresside.}} + H^2O.$$

Quando una soluzione di dialurammide nell'acido solforico è diluita al punto da intorbidare, e si bolle per qualche tempo rinnovando l'acqua, si formano acido uramilico e solfato di ammoniaca; il primo si depone per raffreddamento: se l'acido solforico fosse in copia soverchia non si ottiene l'acido uramilico.

Colla soluzione acquosa di cianato di potassa la dialurammide, scaldando, è convertita in acido pseudourico:

$$\underbrace{C^4H^5Az^3O^3}_{\text{dialurammide}} + CAzHO = \underbrace{C^5H^6Az^4O^4}_{\text{ac. pseudourico.}}$$

DIALURICO ACIDO, $C^4H^4Az^2O^4$ (*chim. gen.*). — Fu scoperto, come la dialurammide, da Liebig e Woehler nel 1838.

È il prodotto della reazione finale degli agenti riduttori sull'allossana, e si ottiene:

1° Facendo gorgogliare una corrente di acido solfidrico in una soluzione bollente di allossana finchè succeda reazione:

$$\underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{allossana}} + H^2S = \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{ac. dialurico.}} + S$$

2° Mescendo il cianuro d'ammonio o quello di potassio sull'allossana in soluzione acquosa: l'ammoniaca e la potassa partecipano alla reazione, non l'acido cianidrico:

$$2C^4H^2Az^2O^4 + 2CAzK + 2H^2O = \underbrace{C^4H^3KAz^2O^4}_{\text{dialurato di potassa}} + \underbrace{C^3H^3KAz^2O^4}_{\text{ossalurato di potassa.}} + 2CAzH + CO^2$$

Come apparisce dall'equazione, l'acido cianidrico derivante dal cianuro alcalino rimane intatto nei due termini; onde opina lo Strecker che intervenga come una specie di fermento.

Per conseguir l'acido dialurico devesi far precedere dalla preparazione del dialurato d'ammoniaca quella dell'acido; e il dialurato si ritrae:

1° Saturando coll'idrogeno solforato una soluzione bollente di allossana, feltrando il liquido per separarne il solfo deposto, neutralizzando l'acido col carbonato di ammoniaca e concentrando: il sale cristallizza in aghi setacei;

2° Trattando la soluzione acquosa di allossana con acido cloridrico e lo zinco, decantando dalla posa-

Digitized by Google

tura di allossantina che si forma, aggiungendo al liquido decantato una quantità di carbonato di ammoniaca sufficiente per ridisciogliere il precipitato di zinco, indi concentrando: il dialurato cristallizza;

3° Aggiungendo del solfuro d'ammonio ad una soluzione di acido urico nell'acido nitrico diluito, senza togliere affatto la reazione acida. Si forma una poltiglia che si esaurisce coll'acqua bollente e si satura col carbonato d'ammoniaca.

Ottenuto il dialurato ammonico, si scioglie a caldo nell'acido cloridrico di media concentrazione, ed in quantità da saturarlo: poi si lascia in quiete. L'acido dialurico cristallizza per raffreddamento.

È in aghi scoloriti, somiglianti all'allossantina, che devonsi separare rapidamente dall'acqua madre e seccarli. Non è molto solubile nell'acqua, arrossa fortemente il tornasole e neutralizza perfettamente gli acidi. Ha sapore acidetto. Esponendone i cristalli all'aria arrossano a poco a poco e si convertono in allossantina; il simile fa la soluzione acquosa:

$$\underbrace{2(C^4H^4Az^2O^4)}_{\text{ac. dialurico}} + O = \underbrace{C^8H^4Az^4O^7}_{\text{allossantina.}} + 2H^2O$$

Misto in soluzione acquosa, con soluzione acquosa di allossana, depone cristalli di allossantina:

$$\underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{ac. dialurico}} + \underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{allossana}} = \underbrace{C^8H^4Az^4O^7}_{\text{allossantina.}} + H^2O$$

Fatto bollire con acqua si scompone, ingenerando acido ossalico ed altri prodotti.

Dialurati. — Stando alla formola data, l'acido dialurico è monobasico; Laurent opinava, per lo contrario, che fosse bibasico. I dialurati sono parcamente solubili nell'acqua, cristallizzabili, e quando sono secchi non mutano di aspetto all'aria.

Dialurato di potassa, $C^4H^3KAz^2O^4$. — Si ottiene in forma di precipitato cristallino di un giallo cedrino allorchè si aggiunge una soluzione di cianuro di potassio all'allossana pura in soluzione. Si scioglie in liscivia debole di potassa e si precipita coll'acido acetico, che lo fa deporre in precipitato bianco e coaguloso.

Si può eziandio preparare coll'acido dialurico sciolto nell'acido cloridrico, saturando col carbonato di potassa. È poco solubile nell'acqua, fredda e calda.

Dialurato di ammoniaca, $C^4H^3(AzH^4)Az^2O^4$. — Dicemmo come si prepara. Cristallizza in aghetti che si tingono di rosso a temperatura ordinaria, e di un rosso di sangue nel disseccarli. È solubilissimo nell'acqua bollente. Precipita in bianco i sali di barita, in giallo quelli di piombo, e i due precipitati si fanno violacei all'aria. Riduce i sali d'argento in metallo libero.

Dialurato di barita $(C^4H^3Az^2O^4)^2\overset{\prime\prime}{Ba}$. — È un precipitato bianco.

Dialurato di piombo. — Precipitato fioccoso e giallognolo che si ottiene tra il dialurato di ammoniaca e l'acetato di piombo. Stando all'aria si altera in breve e si colora di violaceo.

DIAMANTE (*chim. gen.*). — Il diamante, come si sa, non è altro che carbonio cristallizzato, quale si riscontra nei terreni alluvionali, derivanti dalla decomposizione delle roccie primitive. Di esso, delle sue proprietà fisiche e chimiche, del modo di ossidarlo, sì per via secca ad alta temperatura, che per via umida con certi ossidanti gagliardi, fu detto in quest'Opera, vol. 3°, pag. 762. Ora aggiungeremo le nuove osservazioni fatte dal Morien in ordine alla sua combustibilità ed al modo di comportarsi quando si tenga esposto ad un grado elevatissimo di calore.

Quando si spinge una corrente del gas, che si estrae dal litantrace per l'illuminazione, sopra un diamante contenuto in navicella di platino al rosso candente, vi si depone sopra uno strato nero di aspetto lamellare, cristallino, del colore metallico della piombagine e somigliantissimo al carbone delle storte. Tale strato vi aderisce con forza; è conduttore dell'elettrico, e svanisce scaldando il diamante all'aria, su foglia di platino, con che ridiviene della splendidezza primitiva, senza avere perduto di peso. Valendosi del gas idrogeno puro e secco, e portando il calore fino in vicinanza della fusione del platino, il diamante nulla perdette delle sue belle qualità fisiche, che anzi divenne più lucido. Usando poi una corrente di anidride carbonica, questa fu dissociata dal platino incandescente in ossido di carbonio ed in ossigeno, e questo agì sul diamante, onde perdette alquanto di splendidezza e di peso.

Allorquando si tenga un diamante su foglia di platino al getto del gonfiavetro, si vede che si accende ed arde; se trasportasi nell'ossigeno seguita a bruciare senza uopo di scaldarlo susseguentemente; nell'aria occorre l'aiuto di un calore continuato. Frattanto non si rigonfia, non annerisce, e non si sfoglia nè crepita purchè privo di fenditure. Se vi ha qualche fenditura, il calore l'accresce, mentre le parti più compatte resistono di più alla combustione.

Cessando dall'abbruciare il diamante, dopo un certo punto, ed esaminando il residuo col microscopio, si vede molte volte che alla superficie mostra faccette numerosissime di minuti triangoli equilateri, spettanti ad ottaedri sovrapposti ed orientati con precisione in guisa da mandare all'occhio il riflesso di tutte le faccie omologhe. I diamanti con faccie curve e naturali da tagliare il vetro manifestano struttura quasi fibrosa, formata di lunghi prismi e filamenti, terminati da faccette triangolari equilatere.

DIAMANTE (*chim. min.*). *Vedi* CARBONIO.

DIAMANTI FALSI (*chim. tecn.*). — Si fanno diamanti falsi con cristallo puro, con cristallo di rocca, ovvero anche si tenta talvolta di smerciare il berillo bianco o topazio per diamante. Haindinger, nel caso di una pietra di bellissima apparenza, e che sarebbe costata più milioni se fosse stata un vero diamante, cominciò ad investigare se avesse rifrazione semplice o doppia; la prima appartiene al diamante ed al cristallo puro (vetro bianco); la seconda al cristallo di rocca, al berillo ed al topazio. A tale scopo guardò la fiamma di una candela attraverso due delle faccette artificiali, inclinate fra di loro con un angolo di 40 a 45 gradi, e distinguendo manifestamente due immagini colorate della fiamma, che apparivano polarizzate perpendicolarmente una sull'altra, ne conciuse che non poteva essere diamante nè cristallo bianco, i quali danno la rifrazione semplice.

Dopo questo ne determinò il peso specifico, che fu trovato di 3,56; la durezza, che fu riscontrata uguale a quella del topazio, giacchè le due pietre si logoravano scambievolmente, onde ne conchiuse trattarsi di un topazio. Questi dati possono giovare per chi avesse ad esaminare diamanti falsi; cioè: 1° la rifrazione; 2° il peso specifico; 3° la durezza.

DIAMILOSSALICO ACIDO, $C^{12}H^{24}O^3 = \begin{matrix} CAm^2OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ (*chim. gen.*). — Quest'acido, o meglio il suo etere, si forma per l'azione dello zinco granulato su mescolanza a parti uguali di ossalato etilico e ioduro di amile, e scaldando a circa 70°.

Lo zinco si scioglie gradualmente con isviluppo d'idruro di amile e amilene. La miscela assume consistenza viscosa, e trattata con acqua sviluppa molto idruro d'amile. Inalzando la temperatura distilla alcole amilico, ioduro d'amile e un liquido etereo. Il liquido etereo, essiccato con cloruro di calcio, è sottoposto a distillazione frazionata. A 132° passa alcole amilico e ioduro amilico; a 200-205° distilla *etere amilidrossalico*; a 222-226° si raccoglie l'*etere etil-amilidrossalico*, e a 260-264° il *diamilossalato etilico*. L'etere diamilossalico in questo caso si forma per una reazione spiegabile con equazioni analoghe a quelle date per il dietossalato etilico (*vedi* DIETOSSALICO ACIDO).

Per avere l'acido diamilossalico libero si scompone l'etere con acqua di barita, ed il sale di bario ottenuto, con acido solforico diluito. L'acido diamilossalico è in forma di aghi setacei brillanti, insolubile nell'acqua, solubile in alcole ed etere. Fonde a 122° e sublima in aghi setacei. Il sale di bario è cristallizzato in piccoli aghi poco solubili nell'acqua fredda.

Diamilossalato d'etile, $\begin{matrix} CAm^2OH \\ | \\ CO.OEt \end{matrix}$ (1). — Preparasi come fu detto più sopra. È un liquido oleoso, di sapore aggradevole. Bolle a 262°, di densità = 0,9137 a 13°. Densità di vapore = 5,9: calcolata 8,4; questa differenza pare dovuta ai fenomeni di dissociazione (Franckland).

Diamilossalato d'amile, $\begin{matrix} CAm^2OH \\ | \\ CO.OAm. \end{matrix}$ — Si prepara per l'azione dello zinco sopra mescolanza di parti proporzionali di ossalato amilico e ioduro amilico. La reazione è molto viva, e si svolge dell'idruro di amile e dell'amilene. Il residuo si rapprende in una massa gommosa che distillata con acqua fornisce il diamilossalato d'etile. È un liquido bollente a 280-290°. Nella stessa operazione si forma anche un etere bollente a 215-220° che, scomposto con potassa alcolica, fornisce acido caproico. L'equazione seguente spiega questa seconda reazione:

$$\begin{matrix} CO.OAm \\ | \\ CO.OAm \end{matrix} + Am^2 = 2\left\{\begin{matrix} CBuH^2 \\ | \\ CO.OAm \end{matrix}\right\} = 2\left\{\begin{matrix} C^5H^{11} \\ | \\ CO.OAm \end{matrix}\right.$$

caproato d'amile.

Acido amilidrossalico, $\begin{matrix} CAmHOH \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}$ — Ottenuto scomponendo l'amilidrossalato etilico con barita e il sale di bario con acido solforico diluito, indi estraendo l'acido con etere. È cristallizzato, fusibile a 60°,5, grasso al tatto, solubile in alcole ed etere. Il suo sale di bario è cristallizzato e solubile in acqua. Il sale di rame è deposto dalla soluzione acquosa in piccole scaglie poco solubili nell'acqua.

Amilidrossalato d'etile, $\begin{matrix} CAmHOH \\ | \\ CO.OEt. \end{matrix}$ — Si forma nella primitiva reazione, secondo l'equazione seguente:

$$\begin{matrix} CO.OEt \\ | \\ CO.OEt \end{matrix} + Zn^5 + 4AmI = \begin{matrix} CAm(ZnAm)(OZnAm) \\ | \\ COOEt \end{matrix} + ZnAmEtO + 2ZnI^2.$$

ossalato d'etile — amiletilato di zinco.

(1) Am = amile C^5H^{11}, Et = etile C^2H^5 ecc.

Digitized by Google

$$\begin{matrix} CAm(ZnAm)(OZnAm) \\ | \\ CO.OEt \end{matrix} + 4H^2O = \underbrace{\begin{matrix} CAmHOH \\ | \\ COOEt \end{matrix}}_{\text{amilidrossalato etilico}} + 2ZnH^2O^2 + \underbrace{2AmH}_{\text{idruro d'amile.}}$$

È un liquido oleoso, trasparente, giallo pallido, di odore aggradevole, di sapore bruciante. Bolle a 203°. Di densità = 0,9449 a 13°. Densità di vapore trovata = 5,4 : calcolata 6,01 (Franckland).

Acido etil-amilidrossalico (1), $\begin{matrix} CAmHOEt \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}$ — È preparato per decomposizione del suo etere etilico con potassa alcolica ed il sale potassico con acido solforico in eccesso; indi estraendo con etere. Per evaporazione si depone in massa cristallina. I sali di bario e d'argento sono solubili in acqua.

Etil-amilidrossalato etilico, $\begin{matrix} CAmHOEt \\ | \\ CO.OEt. \end{matrix}$ — Formasi nel modo che abbiamo descritto per il diamilossalato d'etile. Le equazioni seguenti spiegano la reazione:

$$\begin{matrix} CO.OEt \\ | \\ CO.OEt \end{matrix} + Zn^4 + 4AmI = \begin{matrix} CAm(ZnAm)OEt \\ | \\ CO.OEt \end{matrix} + \underbrace{ZnAmAmO}_{\text{amilato di zincoamile}} + 2ZnI$$

$$\begin{matrix} CAm(ZnAm)OEt \\ | \\ CO.OEt \end{matrix} + 2H^2O = \begin{matrix} CAmHOEt \\ | \\ CO.OEt \end{matrix} + \underbrace{AmH}_{\text{idruro d'amile.}} + ZnH^2O^2.$$

È liquido oleoso, di odore aromatico. Bolle a 224-225°. Il peso spec. = 0,9399 a 13°. Densità di vapore trovata = 6,29: calcolata 6,92 (Franckland).

DIANICO ACIDO (*chim. gen.*). — Kobell diede questo nome all'ossido di un supposto nuovo metallo, il *dianio*, che ottenne dalla tantalite di Tammeln in Finlandia, dalla samarskite dell'Ilmengerbirg e da altri somiglianti minerali. Egli avrebbe trovato che differisce dagli acidi tantalico ed ipernobico, perchè dopo bollito con acqua diverrebbe meno solubile in essa che gli altri due acidi, e perchè separato dalla soluzione potassica e trattato collo stagno e l'acido cloridrico in certe proporzioni forma un liquido azzurro, che passa allo zaffirino diluendo con acqua.

E. Rose, Deville e Damour opinarono che l'ossido dianico non altro sia che uno degli ossidi del niobio, e il primo credette che i caratteri differenziali osservativi da Kobell siano da attribuire all'influenza di una tenue quantità di acido tunstico.

DIASPORO (sin. *Idrato di allumina*) (*chim. min.*). — È l'allumina idrata, ortorombica, che forma piccoli cristalli laminari o fogliacei, o acicolari, con facilissima sfaldatura parallela alle seconde faccie laterali. Incolora, diafana, se pura, variamente ma lievemente colorata e translucida nel maggior numero dei saggi. Durezza = 6,5...7; peso specifico = 3,432. In tubo chiuso decrepita; si disfà in isquamette perlacee, e ad alto calore svolge dell'acqua. È infusibile. Solo l'acido solforico lo attacca dopo arroventamento.

I. *Varietà di Siberia*, an. di Dufrénoy. II. *Var. di Schemnitz*, an. di Löwe. III. *Var. di Gumuch-Dagh*, an. di Smith. IV. *Var. di Chester* (N. America), an. di Jackson.

	I.	II.	III.	IV.
Allumina	74,66	85,13	83,12	82,94
Ossido ferroso	4,51	—	0,66	1,06
Acqua	14,58	15,00	14,28	14,81
Silice	2,90	—	0,82	0,26
Calce	1,64	—	traccie	0,35
	98,29	100,13	98,88	99,42

(1) Prima da Frankland e Duppa era considerato come acido *amiletossalico* = $\begin{matrix} CAmEtOH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, ma in seguito questi chimici trovarono più verosimile ritenerlo come acido etil-amilidrossalico, cioè = $\begin{matrix} CAmHOEt \\ | \\ CO\ OH \end{matrix}$, paragonabile all'acido etillattico di Wurtz, = $\begin{matrix} CMeHOEt \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ (I. G.).

Digitized by Google

Accompagna nei citati luoghi ed in altri (per es. Koissoibrod negli Urali, Broddbo in Isvezia, Campolongo nel San Gottardo, isole di Nasso, Samo, Nicaria, ecc. nell'Arcipelago Greco, Trumbull nel Connecticut, ove si associa al topazio) il corindone, lo smeriglio, la margarite, ecc. nelle roccie dolomitiche, nei micaschisti e cloroschisti, ecc. Forma delle venuzze o dei piccoli cristalli disseminati.

DIASPRO (*chim. min.*). — Varietà di pietra silicea, nella quale la silice amorfa o criptocristallina, prevalentissima, è associata in intimo miscuglio meccanico, non uniforme, con sostanze argillose, ocracee, ferrifere o manganesifere, che la rendono opaca o appena translucida, compatta, variamente colorata e talvolta di bellissima apparenza. I colori che più di sovente si osservano nelle scelte varietà di diaspro sono il rosso sanguigno o epatico, il giallo lionato, il giallo bruno, il verde cupo, il nero. Ben di raro queste tinte si mantengono uniformi per superficie di qualche estensione. Generalmente danno luogo a gradazioni, sfumature, mutamenti di tono e variegature, in forma di zone, di fascie, di reticolature, di macchie; spesse volte vi si aggiungono vene variamente tortuose, filoncelli irregolarmente intrecciati, e geodine quarzose o ametistine; donde una varietà indescrivibile nei colori e nelle loro disposizioni, ed una moltitudine di nomi generalmente dipendenti da un concetto artistico.

Il diaspro è opaco, anche se in tenui lamine; ma per eccezione, quando diviene riccamente quarzifero, con filoncelli o geodi cristalline, può essere parzialmente translucido o trasparente; dicesi allora *agatato*. Differisce dalle agate e dalle calcedonie perchè queste ultime sono pietre silicee più o meno trasparenti; ma soprattutto ne differisce perchè, mentre esso diaspro deriva dal metamorfismo di depositi argillosi sedimentarii, le agate sono originate da silice concrezionata, addensatasi sopra altri materiali o nelle geodi. Segue da questo che le masse di diaspro sono stratiformi, e fanno passaggio talvolta alle roccie argillose, mediante i gabbri e le ftaniti. Abbondano i diaspri in varii luoghi, spettando a diversi periodi geologici, dal cambriano a quelli dell'epoca terziaria, soprattutto nei terreni cretacei delle Alpi, dei Pirenei, d'Italia, di Spagna, ecc. Se ne trova in Sassonia, nell'Hartz, in Siberia, in Egitto, nell'Islanda, ecc.

I più splendidi diaspri, rossi, gialli, venati, agatati, si trovano particolarmente in Italia, in Siberia e nell'Egitto. Servono per la decorazione, per la gioielleria, per ornare mobili di lusso, oggetti di eleganza, e per la composizione dei mosaici. Prendono un bellissimo polimento; le varietà nere si adoperano ancora come pietre di paragone. Quelle in ciottoli bruni con zone concentriche si dicono *ciottoli d'Egitto*; il diaspro rosso scuro si chiama *sinopio*; il verde con punti rossi, *eliotropio* o *diaspro sanguigno*.

DIASTASIA (*chim. gen.*). — È quella sostanza che si riscontra nell'orzo germogliato, e che possiede in certe date condizioni la proprietà di trasformare l'amido in destrina ed in zucchero di frutti o glucoso. Deriva dagli albuminoidi contenuti nell'orzo e negli altri cereali, e s'ingenera durante la germogliazione, più copiosamente presso la piumetta, mentre quasi non si riscontra vicino alla radichetta. Si riscontra pure nei tubercoli delle patate, quasi presso al punto d'inserzione, non già nelle radici e nei germi, e dicesi pure fosse trovata nei germogli dell'*ailantus glandulosa*.

Si può ottenere di purezza sufficiente, rendendo in polvere dell'orzo germogliato e secco, e facendolo digerire con acqua a temperatura di 25 a 30° cent.: la diastasia si scioglie insieme con altra materia albuminosa. Si scalda il liquido fino a 70° affine di coagulare la materia albuminosa, si feltra e si precipita la diastasia con alcole assoluto. Affine di purificarla si ridiscioglie nell'acqua e si riprecipita con alcole assoluto: da 1000 p. di orzo germogliato secco se ne ritraggono da 2 a 3 di diastasia. Giustamente i chimici suppongono che, ottenuta col processo descritto, fornisca un misto di più sostanze, per cui quanto è detto circa a certe sue qualità non debbesi ricevere come se si trattasse della diastasia pura.

Per conseguirla più scevra di materie eterogenee, e quindi più efficace, si procede o per via di precipitazioni frazionate valendosi dell'alcole, affine di separarla meglio dagli altri albuminoidi, ovvero traendo partito dalla proprietà che possiede di essere meccanicamente travolta fuori del liquido dai precipitati amorfi che si fanno nascere in seno delle soluzioni in cui è contenuta. A quest'uopo si prepara un'infusione a 0° dell'orzo germogliato, si feltra e vi si aggiunge da prima dell'acido fosforico, poi si neutralizza il liquido con acqua di calce. Ne precipita del fosfato tribasico di calce, si raccoglie su feltro, si lascia sgocciolare, si lava con acqua lievemente inacidita coll'acido fosforico. La diastasia con questo mezzo si discioglie e può essere precipitata valendosi dell'alcole assoluto; si secca, e dopo la disseccazione ha l'aspetto di una polvere bianca ed amorfa, leggiera, solubile nell'acqua, e priva delle caratteristiche che sono proprie delle materie albuminoidi. Contiene dell'azoto. Si scioglie nell'alcole debole; è precipitata dall'alcole concentrato. È inodora, insipida, neutra alle carte probatorie. Il nitrato basico di piombo non la precipita.

Payen consiglia, per ottenerla in copia maggiore, che si scelga l'orzo dell'ultima raccolta e della stessa varietà; si sottoponga a germogliazione regolare, evitando la genesi delle vegetazioni crittogamiche; si dissecchi con aria di 45 a 50° allorquando la gem-

mola è sviluppata fino alla lunghezza circa del grano; si tolgano le gemme secche ed i grani non germogliati; si riduca l'orzo germogliato e secco in polvere grossa; si maceri per una o due ore nel doppio volume di acqua, a temperatura di 30°; si passi il liquido per pannolino, spremendo; si scaldi in bagno maria di 75° al più; si feltri accuratamente, ed il liquido limpido si tratti con alcole, evitando che non sia in eccedenza in qualche parte della massa, non usando mai l'alcole anidro. Raccolta la diastasia su feltro e sgocciata, si stende su lastra di vetro o piatto di porcellana, e si secca o nel vuoto od in corrente d'aria a bassa temperatura.

Sciolta nell'acqua, scaldandola a 70° agisce sull'amido stemperato, e ne determina la trasformazione in destrina e glucoso. Il Musculus opina che dapprima agisce sciogliendo l'amido, e che in appresso lo sdoppia in destrina e glucoso, poi seguita innanzi saccarificando compiutamente.

Credevasi che l'azione sull'amido cominciasse ad esplicarsi dai 30° in su, diventando più gagliarda a 70°; ma il Musculus dimostrò che opera, sebbene più lentamente e scarsamente, a temperature assai inferiori delle designate, cioè sino a 10° sotto lo zero. Salendo dai 70° in su, l'azione sua decresce di nuovo, tanto che ad 80° è resa nulla o quasi nulla.

Stando a Payen e Persoz, 1 p. di diastasia può trasformare 2000 p. di amido; ma poichè sperimentarono con quella preparata conforme al primo processo qui riferito, è probabile che la sua efficacia sia pur anco più gagliarda. E di fatto, colla diastasia ottenuta o per via delle precipitazioni frazionate, o coll'acido fosforico o l'acqua di calce, si ottennero risultati maggiori degli indicati.

Bouchardat indagò per quali altre cagioni la facoltà trasformatrice della diastasia rimane impedita (oltre a quella della temperatura di 80 c.), e trovò che gli acidi nitrico, solforico, fosforico, cloridrico, ossalico, tartarico e citrico alquanto concentrati le fanno ostacolo compiuto; che operano similmente la potassa, la soda e la calce in istato di causticità, non che i sali solubili di rame, di argento, di ferro e l'allume; che più o meno la rallentano gli acidi formico ed arsenioso, la magnesia, l'ammoniaca ed i carbonati alcalini. L'alcole, l'etere, il creosoto e gli olii essenziali non le danno impedimento.

Nella scialiva e nel sugo pancreatico si contengono sostanze capaci di rendere solubile e saccarificato l'amido; si ottengono coi processi descritti per la diastasia, ma ne differiscono in ciò, che perdono la proprietà operativa a 70°, mentre si dimostrano più attivi a 37°, cioè alla temperatura normale del corpo umano (1).

DIASTASIA (USO NELLA DIGESTIONE DELLE SOSTANZE FECULENTI) (*chim. gen.* ed *igien.*). — L'orzo germogliando dà nascimento alla diastasia, che altri dissero anche *maltina*, e la cui efficacia saccarificante sulle materie feculenti è nota per le importanti applicazioni che se ne fecero tanto nella fabbricazione della birra, quanto per quella della destrina e del glucoso ad iscopo industriale. Coutaret la volle studiare invece per altro lato, cioè per quello di un'applicazione medica, valendosene cioè a rendere di più agevole digestione quei cibi vegetali ricchi di principii amidacei, i quali a certi stomachi riescono gravi, specialmente per gl'indeboliti.

A conseguire lo scopo egli fa un estratto, per macerazione tepida, dell'orzo germogliato, indi ne aggiunge una data quantità, tenue, alle sostanze contenenti fecola, e già cotte come si fa nelle famiglie, operando con acqua ed a temperatura opportuna. In meno di un'ora se ne ottiene un liquido latteo, contenente fecola non trasformata, destrina e glucoso, óssia una vera digestione artificiale, come si conseguirebbe col principio attivo della saliva, o ptialina, o diastasia salivale.

In riassunto, egli compendia nel modo seguente i fatti osservati:

1° È necessaria la cottura delle materie vegetali che si sottopongono alla digestione artificiale.

2° La maltina o diastasia dell'orzo torna tanto più efficace quanto è meno alterata dallo stato primitivo di vegetazione.

3° Non solo l'acqua è indispensabile per l'azione della maltina, ma fa d'uopo ancora che se ne adoperino dieci volumi almeno per un volume della materia cotta.

4° La maltina digerisce una quantità variabile di sostanze vegetali, conforme alla specie da cui derivano: con 1 gr. si compie la digestione di gr. 1800 di fecola cotta. Ciascuna specie esige una propor-

(1) Dubrunfaut avrebbe estratto, a suo dire, dall'orzo germogliato una nuova sostanza, più attiva della diastasia, capace di fluidificare assai più di fecola che non quella di Payen e Persoz: le diede il nome di *maltina*. Prepara un infuso acquoso di orzo germogliato; ne coagula l'albumina a 70°; tratta il liquido con 2 volumi di alcole di 90° c., e con ciò precipita la maltina; ripiglia il liquido alcolico, dopo separatone il precipitato, con altro alcole finchè si formi posatura. Col primo trattamento alcolico ottiene la maltina coll'aspetto di un deposito fioccoso; col secondo un altro prodotto, che non è fioccoso, ma viscido e sciloppose, contenente solo da 3 a 4 per 100 di azoto, e che sarebbe la diastasia di Payen e Persoz. Da 1000 parti di malto d'orzo ebbe un estratto, che, esaurito a freddo, gli fornì 5 p. di materia azotata inattiva; 10 p. di maltina grezza, attivissima; 15 p. di una sostanza inattiva otticamente, ma capace di saccarificare la fecola colla forza della diastasia comune.

zione di acqua conveniente, ed una durata di tempo speciale per la riuscita dell'operazione.

5° Il grado di calore più acconcio varia dai 35 ai 40° centigradi.

6° La natura dei prodotti, l'andamento della reazione è perfettamente uguale a quelle che si hanno colla diastasia salivale o ptialina, onde si può conchiudere che la maltina e la ptialina siano una sostanza sola e identica, sebbene di origine diversa, dacchè non differiscono per le loro proprietà fisiche, chimiche e fisiologiche.

Coutaret assicura che da sei anni si giovò con grande utile della maltina per la digestione dei feculenti, nei casi di dispepsia, e n'ebbe sempre de'risultati eccellenti.

DIASTASIA (USI NELLE ARTI) (*chim. tecn.*). — La diastasia in istato grezzo, quale si riscontra nel malto d'orzo, è larghissimamente adoperata per la destrinazione e saccarificazione della fecola; e di ciò trattammo già in AMIDO, in DESTRINA (*chim. tecn.*). Qui diremo di altra applicazione, che fu proposta da Schlieper, quella cioè di aggiungerla nei bagni di buina (vol. III, pag. 397), affine di rendere solubile l'amido che vi s'introduce per addensante. Schæffer, replicando le esperienze di Schlieper, verificò che una tenue proporzione di diastasia aggiunta al bagno rende più facile la purgazione dei tessuti mordanzati con sostanze addensate dall'amido o dalla farina, e Paraf pubblicò la ricetta conveniente per destrinizzare l'amido dell'addensamento. Se abbiansi 600 metri di calicò o d'indiana ricchi di apparecchio, si faranno macerare per un'ora o due, in 10 litri di acqua tiepida, da 600 a 700 gr. di orzo germogliato e macinato grossolanamente. Si agita di tempo in tempo, affine che l'acqua operi su tutto il malto, e si feltra per setaccio di crine, versando poi la parte liquida nel tino che deve contenere acqua intepidita tra 40 a 50°, od anche a 75°, quando si voglia procedere con sollecitudine. Si tuffa nel tino il tessuto, e vi si rimuove per 20 minuti, come si suole nell'insaponatura, e tutto l'amido rimane disciolto. Qualora il malto fosse di qualità non buona, dovrebbesi crescerne la dose fino all'effetto desiderato. La stessa acqua può servire più volte, purchè si nutrisca di nuova diastasia.

DIASTATITE (*chim. min.*). — Varietà di orneblenda; si trova nel Wermland; è nera, cristallina, con sfaldature pochissimo diverse da quelle della orneblenda comune; il peso specifico è 3,09...3,31. Si ha la seguente analisi di Bonsdorff:

Silice	48,83
Magnesia	13,71
Calce	10,16
Ossido ferroso	18,75
» manganico	1,15
Allumina	7,48
Acqua	0,50
Fluorio	0,41

DIAZOICI COMPOSTI (*chim. gen.*). — Si chiamano *composti diazoici* o *diazocomposti* una classe di sostanze azotate che si producono in generale per l'azione dell'acido nitroso sopra i derivati ammidati, e che vengono specificate dalla presenza di un particolare aggruppamento di due atomi di azoto.

Il primo che abbia studiato l'azione dell'acido nitroso sulle sostanze organiche ammidate si fu Piria, il quale, nel 1848, trattando con l'acido nitroso l'asparagina (diammide malica) n'otteneva l'acido malico. Poco tempo dopo, A. Strecker colla medesima reazione trasformava la glicocolla in acido glicolico, la leucina in acido leucico, l'acido ippurico in acido glicobenzoico. In seguito altre numerose esperienze mostravano che questa reazione è generale e può adoperarsi sempre per sostituire al residuo AzH^2 quello OH. E fin dal 1849 Hunt aveva mostrato che l'anilina $C^6H^5.AzH^2$ per l'azione dell'acido nitroso forniva fenolo $C^6H^5.OH$. Però nel 1858 (*Jahresbericht di Will e Kopp*, 1858, p. 413) il chimico inglese Pietro Griess, esaminando attentamente l'azione dell'acido nitroso sopra alcuni derivati del fenolo contenenti il gruppo AzH^2, riusciva a mostrare che, per l'azione dell'acido nitroso sugli ammidederivati aromatici, la trasformazione del gruppo AzH^2 in quello OH è precedata dalla formazione di composti intermedii, i quali si formano per la sostituzione di un atomo trivalente di azoto a tre atomi d'idrogeno in una sola o in due molecole del composto ammidico; egli diede il nome di *diazocomposti* a quelli formati per la sostituzione di un atomo di azoto a tre d'idrogeno di una sola molecola del composto ammidico, mentre gli altri nei quali un atomo di azoto sostituisce tre atomi d'idrogeno in due molecole dell'ammidecomposto, e che possono del resto considerarsi come formati dall'unione di una molecola dell'ammidecomposto con una del diazocomposto, li disse *diazoammidecomposti*.

Le prime ricerche del Griess (*loco citato*, e *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, 201) sono relative all'azione dell'acido nitroso sull'acido picrammico $C^6H^2(AzO^2)^2.AzH^2.OH$ (ammidedinitrofenolo), sull'ammidenitrofenolo $C^6H^3.Az.O^2.AzH^2.OH$ e sull'ammidenitroclorofenolo,

$$C^6H^2.AzO^2.Cl.AzH^2.OH,$$

che egli così trasformava in

diazodinitrofenolo . . . $C^6H^2(AzO^2)^2.Az^2.OH$,
diazonitrofenolo . . . . $C^6H^3(AzO^2).Az^2.OH$,
e *diazocloronitrofenolo*. $C^6H^2(AzO^2).Cl.Az^2.OH$.

Immediatamente dopo il Griess sottoponeva alla stessa reazione i derivati ammidati (*Jahresbericht*,

1859, p. 466, e *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 334 e t. CXVII, p. 1) dell'acido benzoico, toluico, cuminico ed anisico (1), ed otteneva gli acidi:

diazoammidebenzoico. . . . . $C^{14}H^{11}Az^3O^4 = C^7H^5.AzH^2.O^2 + C^7H^4Az^2O^2$,
diazoammidetoluico . . . . . $C^{16}H^{15}Az^3O^4 = C^8H^7.AzH^2.O^2 + C^8H^6Az^2O^2$,
diazoammidecuminico . . . . . $C^{20}H^{23}Az^3O^4 = C^{10}H^{11}.AzH^2.O^2 + C^{10}H^{10}Az^2O^2$,
diazoammideanisico . . . . . $C^{16}H^{15}Az^3O^6 = C^8H^7.AzH^2.O^3 + C^8H^6Az^2O^3$.

In seguito poi estendeva le sue ricerche all'anilina, alla toluidina, ai loro sali e ai loro prodotti di sostituzione e ad altri numerosi composti della serie delle sostanze aromatiche. Colle sostanze della serie grassa è stato però sin ora impossibile di ottenere dei diazoderivati, ma si perviene sempre alla reazione finale che abbiamo in principio accennato; solo per l'azione dell'acido nitroso sulla dietilammina (Geuther e Kreutzhage) e sull'acido diglicolammidico (Heintz) si sono ottenuti due composti che contengono due atomi di azoto, ma che hanno una costituzione differente di quella dei diazoderivati; questi due composti sono a *nitrosodietilina* $(C^2H^5)^2=Az—Az=O$, e l'*acido nitroso diglicolammidico*

$$(C^2H^3O^2)^2=Az-Az=O.$$

Non è nostro scopo di fare qui una rassegna completa dei derivati diazoici e di quelli diazoammidici che sono stati preparati finora da Griess e da altri chimici; di essi sarà invece diffusamente parlato negli articoli speciali (V. ANILINA, TOLUIDINA, FENOLO, ecc.), e in questo luogo ci proponiamo solo di gettare uno sguardo sul modo di formazione di questi composti, sulle trasformazioni generali cui danno origine per l'azione dei varii reattivi, e sulle idee teoretiche che i chimici si son fatte sulla loro costituzione.

1. *Diazoderivati e diazoammidederivati degli idrocarburi*. — Si ottengono questi composti, come già abbiamo accennato, per l'azione dell'acido nitroso sull'anilina ed i suoi omologhi.

Adoperando l'alcaloide allo stato di libertà ed operando in soluzione alcolica od eterea si formano i diazoammidecomposti

$$\underbrace{2C^6H^5.AzH^2}_{\text{anilina}} + \underbrace{AzHO^2}_{\text{acido nitroso}} = \underbrace{2H^2O}_{\text{acqua}} + \underbrace{C^6H^4Az^2.C^6H^5.AzH^2}_{\text{diazoammidebenzina.}}$$

In questo caso può supporsi che l'acido nitroso agisca prima sull'anilina per trasformarla in diazobenzina, la quale trovandosi in presenza di un eccesso di anilina, vi si unisce molecola a molecola e dà origine all'ammidediazobenzina. Si ottengono poi i sali dei varii diazocomposti quando si adopera l'alcaloide in combinazione cogli acidi; così dal cloridrato di anilina si può ottenere per l'azione dell'acido nitroso il cloridrato di diazobenzina, dal nitrato di anilina il nitrato di diazobenzina, ecc.

$$\underbrace{C^6H^5.AzH^2.HCl}_{\text{cloridrato di anilina}} + AzHO^2 = 2H^2O + \underbrace{C^6H^4.Az^2.HCl}_{\text{cloridrato di diazobenzina,}}$$

$$\underbrace{C^6H^5.AzH^2.AzHO^3}_{\text{nitrato di anilina}} + AzHO^2 = 2H^2O + \underbrace{C^6H^4.Az^2.AzHO^3}_{\text{nitrato di diazobenzina.}}$$

In questo caso può adoperarsi in soluzione acquosa, o pure si può aggiungere, siccome è stato proposto in questi ultimi tempi, il sale secco per piccole porzioni ad una soluzione di acido nitroso nell'alcole assoluto. In generale nella preparazione dei diazocomposti bisogna operare per piccole quantità alla volta, e bisogna impedire ogni elevazione di temperatura, la quale scompone subito i prodotti; giova però, durante il trattamento coll'acido nitroso, raffreddare con neve.

Fin ora non è conosciuto con certezza nessun diazoderivato degli idrocarburi allo stato di libertà, anzi pare che questi composti non possano esistere che allo stato di combinazione. Si conoscono infatti delle combinazioni dei diazocomposti cogli acidi e colle basi. Le combinazioni dei diazocomposti cogli acidi si ottengono, come abbiamo detto, per l'azione dell'acido nitroso sopra i sali di anilina, toluidina, ecc.; essi sono composti cristallizzabili, solubili in generale nell'acqua, meno nell'alcole, ed insolubili nell'etere. Le combinazioni poi dei diazocomposti cogli idracidi corrispondono alla formola generale di una molecola dell'idracido per una del diazocomposto; così il cloridrato e il bromidrato di diazobenzina sono $C^6H^4Az^2HCl$ e $C^6H^4Az^2HBr$; anche i solfati contengono per una molecola del diazocomposto un'intera

(1) L'acido ammidebenzoico era già stato trasformato nel 1853 da Gerland in acido ossibenzoico (*Annalen Chem. Pharm*, LXXXVI, 143). (E. P.).

Digitized by Google

molecola di acido solforico; onde il solfato di diazobenzina ha la composizione C^6H^4,Az^2,H^2SO^4. I solfati si preparano generalmente trattando coll'acido solforico i corrispondenti nitrati. In generale tutti questi sali sono di una estrema instabilità, ed allo stato secco detonano per l'urto o per il riscaldamento con una grande violenza.

I composti dei diazoderivati degli idrocarburi con gli idracidi si comportano come i sali corrispondenti degli alcaloidi, formando dei sali doppii coi cloruri di platino e di oro. Per la diazobenzina si conoscono un cloroaurato $C^6H^4Az^2,HCl,AuCl^3$ ed un cloroplatinato $(C^6H^4Az^2,HCl)^2PtCl^4$ che si ottengono allo stato cristallizzato, e composti simili si conoscono pel diazotoluene, ecc.

I bromidrati dei diazocomposti sono inoltre capaci di combinarsi direttamente con una molecola di bromo, formando dei perbromuri; per la benzina si conosce un perbromuro C^6H^4,Az^2,HBr,Br^2 che s'ottiene aggiungendo una soluzione di bromo nell'acido bromidico al nitrato di diazobenzina.

Tutti i sali di questi diazoderivati bolliti con l'acqua si scompongono svolgendo azoto e formando i derivati ossidrilici corrispondenti; i sali della diazobenzina forniscono in tal modo il fenolo, i sali della diazotoluidina forniscono il cresolo, ecc.

$$\underbrace{C^6H^4Az^2.AzHO^3}_{\text{nitrato di diazobenzina}} + \underbrace{H^2O}_{\text{acqua}} = \underbrace{AzHO^3}_{\text{acido nitrico}} + \underbrace{Az^2}_{\text{azoto}} + \underbrace{C^6H^6O}_{\text{fenolo.}}$$

Questa reazione è una di quelle che si adoperano più generalmente per trasformare gli ammidederivati degli idrocarburi aromatici nei corrispondenti derivati ossidrilici; per lo più si sogliono scomporre coll'acqua i solfati dei diazocomposti, o anche i cloridrati o i bromidrati, ma si escludono sempre i nitrati, i quali, per la loro scomposizione mettendo l'acido nitrico che contengono in libertà, danno origine non al fenolo, ma a suoi prodotti di sostituzione.

Se si scompone il nitrato di diazobenzina con carbonato baritico recentemente precipitato, allora, invece di formarsi fenolo, si formano due composti cristallizzati che possono considerarsi, uno come la combinazione di una molecola di fenolo con una di diazobenzina, l'altro come formato da una molecola di diazobenzina e due molecole di fenolo.

Se invece dell'acqua si adopera alcole nella scomposizione precedente, allora non si ottiene più il fenolo, ma invece si forma l'idrocarburo corrispondente, e l'alcole si trasforma in aldeide:

$$\underbrace{C^6H^4Az^2.H^2SO^4}_{\text{solfato di diazobenzina}} + \underbrace{C^2H^6O}_{\text{alcole}} = \underbrace{C^6H^6}_{\text{benzina}} + \underbrace{C^2H^4O}_{\text{aldeide}} + \underbrace{H^2SO^4}_{\text{ac. solforico.}}$$

Scomponendo col calore i cloroplatinati dei diazocomposti si producono i derivati monoclorurati del corrispondente idrocarburo; così il cloroplatinato di diazotoluene fornisce toluene monoclorurato:

$$\underbrace{(C^6H^3.CH^3.Az^2.HCl)^2PtCl^4}_{\text{cloroplatinato di diazotoluene}} = \underbrace{2C^6H^4Cl.CH^3}_{\text{clorotoluene}} + \underbrace{Az^2}_{\text{azoto}} + \underbrace{PtCl^4}_{\text{cloruro di platino.}}$$

Una scomposizione analoga subiscono i perbromuri quando vengono scaldati sia soli, sia colla calce, sia colla potassa alcolica; si mette in libertà del bromo e dell'azoto e si forma un derivato monobromurato dell'idrocarburo,

$$\underbrace{C^6H^4.Az^2.HBr.Br^2}_{\text{perbromuro di diazobenzina}} = \underbrace{Br^2}_{\text{bromo}} + \underbrace{Az^2}_{\text{azoto}} + \underbrace{C^6H^5Br}_{\text{monobromobenzina.}}$$

Coll'acido iodidrico i sali dei diazocomposti si scompongono a freddo svolgendo tutto il loro azoto e formando i derivati monoiodurati dell'idrocarburo corrispondente:

$$\underbrace{C^6H^4.Az^2AzHO^3}_{\text{nitrato di diazobenzina}} + \underbrace{HI}_{\text{acido iodidrico}} = \underbrace{AzHO^3}_{\text{acido nitrico}} + \underbrace{Az^2}_{\text{azoto}} + \underbrace{C^6H^5I}_{\text{monoiodobenzina.}}$$

$$\underbrace{C^6H^3.CH^3.Az^2.AzHO^3}_{\text{nitrato di diazotoluene}} + HI = \underbrace{AzHO^3} + \underbrace{Az^2} + \underbrace{C^6H^4I.CH^3}_{\text{monoiodotoluene.}}$$

Se, invece d'operare con acido iodidrico, si fa agire ioduro metilico o etilico col bromidrato di diazobenzina, si forma sempre della benzina monoiodurata, e l'ioduro di metile o di etile si trasforma in bromuro.

I perbromuri dei diazoderivati trattati con l'ammoniaca acquosa hanno sostituiti i tre atomi d'idrogeno con un atomo di azoto e formano così dei composti contenenti tre atomi di azoto; con il perbromuro di diazobenzina si è ottenuto il composto $C^6H^5Az^3$ che è stato detto *diazoammidebenzina*.

I sali dei diazoderivati agiscono sugli ammidederivati aromatici formando diazoammidecomposti insieme coi sali di quelli.

Digitized by Google

$$\underbrace{C^6H^4.Az^2.AzHO^3}_{\text{nitrato di diazobenzina}} + \underbrace{2C^7H^7Az}_{\text{toluidina}} = \underbrace{C^7H^7Az.AzHO^3}_{\text{nitrato di toluidina}} + \underbrace{C^6H^4Az^2.C^7H^7Az}_{\text{diazobenzina ammidotoluene.}}$$

Composti analoghi si formano per l'azione degli ammideacidi aromatici sui diazocomposti.

I diazoderivati si scompongono per l'azione del fenolo in modo analogo di quel che avviene con l'acqua; infatti per l'azione dell'acqua sulla diazobenzina si produce il fenolo, mentre che per l'azione del fenolo sulla medesima diazobenzina si produce l'ossido di fenile; probabilmente questa reazione è generale per tutti i composti omologhi, però sinora è stata esaminata per la sola diazobenzina.

I diazoderivati degli idrocarburi aromatici non solo si combinano cogli acidi per formare dei sali, ma sono ancora capaci di combinarsi colle basi, funzionando così da acidi deboli. Si ottiene un composto di diazobenzina con potassa $C^6H^4Az^2OKH$, allo stato di una sostanza cristallizzata e ben definita, facendo agire la potassa sul nitrato di diazobenzina; esso può trasformarsi per doppia scomposizione in un derivato argentico $C^6H^4,Az^2;OAgH$. Si sono anche ottenuti composti simili contenenti mercurio, zinco, piombo, barita o calce.

In quanto ai diazocomposti degli idrocarburi, pare che non possano ottenersi allo stato isolato, sebbene Griess abbia considerato come diazobenzina una sostanza oleosa che si ottiene neutralizzando con acido acetico il composto potassico sopraccennato; però l'analisi di questa sostanza non potè farsi, e Kekulé inclina a credere ch'esso sia piuttosto un idrato C^6H^4,Az^2,H^2O.

In modo simile a quello con cui partendo dall'anilina, toluidina, ecc. si ottengono i diazoderivati della benzina, del toluene, ecc., così, partendo dai prodotti di sostituzione clorurati, bromurati, iodurati, nitrici, ecc. dell'anilina e della toluidina, si sono preparati i corrispondenti prodotti di sostituzione dei diazoderivati, i quali alla loro volta danno origine a trasformazioni perfettamente simili a quelle che producono i diazoderivati degli idrocarburi, e forniscono così prodotti di sostituzione dello stesso ordine di quelli da cui si parte. Così, p. es., la iodoanilina può trasformarsi in diazoiodobenzina; e questa per l'azione dell'acqua in iodofenolo, o per quella dell'alcole in iodobenzina, o trattata con l'acido iodidrico in biiodobenzina, o per la distillazione del suo perbromuro in bromoiodobenzina, e così di seguito.

Per ciò che concerne i diazoammidecomposti, abbiamo detto come essi possono formarsi per l'azione dell'acido nitroso sulle soluzioni alcoliche o eteree degli ammidederivati allo stato di libertà, o pure per la diretta combinazione di questi ammidederivati coi diazocomposti. Essi non presentano più caratteri basici e non si uniscono agli acidi; però in soluzione alcolica possono fornire con un eccesso di acido cloridrico e i cloruri di oro e di platino, dei sali doppii ben cristallizzati.

Non solo i diazoammidecomposti non si combinano cogli acidi, ma anzi in contatto di essi si scompongono nei sali del diazocomposto e dell'ammidecomposto; così coll'acido nitrico e la diazoammidebenzina si ottiene nitrato di anilina e nitrato di diazobenzina.

$$C^6H^4Az^2.C^6H^5AzH^2 + 2AzHO^3 = C^6H^4Az^2.AzHO^3 + C^6H^5.AzH^2.AzHO^3.$$

Questa reazione si utilizza con vantaggio per preparare i cloridrati e i bromidrati dei diazocomposti.

2. *Costituzione dei diazocomposti.* — Griess, al quale, come abbiamo detto, è dovuta la scoperta dei diazocomposti e le ricerche più numerose su questo argomento, non accompagnò le sue ricerche sperimentali da nessuna considerazione teoretica. Erlenmeyer nel 1861 (*Zeitschrift für Chemie*, 1861, p. 176) e Butlerow nel 1863 (*ibidem*, 1863, 511) furono i primi a dare per la diazobenzina la seguente formola di struttura

$$C^6H^4 < \begin{matrix} Az \\ \| \\ Az, \end{matrix}$$

ammettendo perciò nei diazoderivati un gruppo di due atomi di azoto bivalente $(Az{=}Az)''$ collegato a due diversi atomi di carbonio nel gruppo della benzina; secondo questa ipotesi, per i differenti composti della diazobenzina avrebbero dovuto ammettersi le formole seguenti:

$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzH \\ | \\ AzCl, \end{matrix} \quad \textit{cloridrato di diazobenzina,}$$

$$C^6H^4 < \begin{matrix} Az.OH \\ | \\ AzSO^3H, \end{matrix} \quad \textit{solfato di diazobenzina,}$$

$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzHBr \\ AzBr^2, \end{matrix} \quad \textit{perbromuro di diazobenzina,}$$

e così di seguito. Però Kekulé, discutendo le diverse trasformazioni dei diazoderivati della benzina, ha fatto rilevare che essi in generale forniscono sempre prodotti contenenti il residuo C^6H^5 e non quello C^6H^4; inoltre, fondandosi sul fatto che i diazoderivati non esistono allo stato di libertà, ma si conoscono solo in combinazione con altri elementi, ha creduto più conforme alla esperienza di ammettere che nei diazoderivati il gruppo $(Az{=}Az)''$ sia collegato per una sola delle sue affinità al residuo dell'idrocarburo e con l'altra al residuo dell'acido. Secondo questa ipo-

Digitized by Google

tesi, le formole dei diazoderivati della benzina diverrebbero

$C^6H^5.Az = Az.Cl$, *cloridrato di diazobenzina*,
$C^6H^5.Az = Az.O.SO^2.OH$, *solfato di diazobenzina*,
$C^6H^5.AzBr—AzBr^2$, *bromidrato di diazobenzina*,
$C^6H^5.Az=Az—AzH(C^6H^5)$, *diazoammidebenzina*.

$$C^6H^5.Az < \begin{matrix} Az \\ \| \\ Az, \end{matrix}$$ *diazoimmidebenzina*.

Queste formole, come è facile il vedere, non solo si accordano completamente con tutte le trasformazioni della diazobenzina e dei suoi derivati che abbiamo sopra passato in rassegna, ma hanno ancora sulle precedenti il vantaggio d'interpretare alcune trasformazioni che quelle non ispiegano. Così, come abbiamo detto, i sali della diazobenzina danno per l'azione dell'acido iodidrico la iodobenzina, e questa reazione s'interpreta egualmente bene colle due formole; però, se passiamo all'azione dell'ioduro metilico, ammettendo la prima formola dovrebbe per analogia ottenersi dell'ioduro di benzina metilata (iodotoluene): infatti:

$$\underbrace{C^6H^4 < \begin{matrix} AzH \\ | \\ AzAzO^3 \end{matrix}}_{\text{nitrato di diazobenzina}} + HI = HAzO^3 + Az^2 + \underbrace{C^6H^4 \begin{matrix} I \\ H \end{matrix}}_{\text{iodobenzina.}}$$

$$\underbrace{C^6H^4 < \begin{matrix} AzH \\ | \\ AzAzO^3 \end{matrix}}_{\text{nitrato di diazobenzina}} + CH^3I = HAzO^3 + Az^2 + \underbrace{C^6H^4 \begin{matrix} I \\ CH^3 \end{matrix}}_{\text{iodotoluene.}}$$

Mentre che ammettendo le formole di Kekulé si prevede, come avviene infatti, che in ambo i casi debba formarsi iodobenzina, come è espresso dalle equazioni:

$C^6H^5.Az=AzBr+HI=Az^2+HBr+C^6H^5I$,
$C^6H^5.Az=Az.Br+CH^3I=Az^2+BrCH^3+C^6H^5I$.

L'ipotesi di Kekulé quindi, come quella che presenta un maggior grado di probabilità, è oggi generalmente ammessa da tutti i chimici. Solo lo Strecker in questo ultimo anno (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 786) faceva osservare come sia poco soddisfacente lo ammettere per la diazobenzina e per l'azobenzina le due formole

$C^6H^5.Az=Az—AzO^3$, *nitrato di diazobenzina*,
$C^6H^5.Az=Az.C^6H^5$, *azobenzina*,

contenenti un gruppo simile di due atomi di azoto, qualora si rifletta la grande differenza che corre fra i caratteri delle due classi di composti; egli, onde ovviare a quella specie d'inconseguenza, lasciando inalterate le formole degli azocomposti, ha supposto che nei diazoderivati i due atomi di azoto funzionino uno da trivalente, l'altro da pentavalente, e quindi scrive il nitrato di diazobenzina

$$C^6H^5.Az—O.AzO^2$$
$$|||$$
$$Az$$

Come si vede, le formole di questa natura non differiscono essenzialmente da quelle proposte dal Kekulé, ed interpretano egualmente bene il modo di formazione e le trasformazioni dei diazocomposti.

Tanto colle une quanto colle altre è impossibile però d'interpretare l'esistenza dei diazocomposti degli idrocarburi allo stato di libertà, ma, come abbiamo già detto, tale quistione è ancora da risolversi sperimentalmente; per il momento si può ammettere col Kekulé che la sostanza oleosa che è stata considerata dal Griess come diazobenzina sia piuttosto un idrato di essa analogo ai composti metallici della diazobenzina, e perciò scriverne la formola:

$$C^6H^5.Az = Az — OH.$$

3. *Diazoderivati dei fenoli.* — Questi composti sono stati poco studiati.

R. Schmitt, trattando i cloridrati dei due ammidefenoli derivati dal nitrofenol volatile e dall'ortonitrofenolo, ottenne nel 1868 (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, I, p. 67) i due diazofenoli corrispondenti e fra loro isomeri; però potè averli solamente allo stato di sali, dai quali non gli fu possibile di separare i diazofenoli allo stato d'isolamento. In generale, coi reattivi questi due composti si comportano in modo analogo ai diazoderivati della benzina; così, trattando con l'acido iodidrico i cloridrati dei due diazofenoli isomeri, Schmitt ottenne i due corrispondenti iodofenoli, e distillando i cloroplatinati corrispondenti ottenne pure due monoclorofenoli, dei quali quello ottenuto dal composto orto fu trovato identico col clorofenolo conosciuto, mentre l'altro prodotto dal diazocomposto corrispondente al nitrofenolo volatile fu riconosciuto per una nuova modificazione del fenolo monoclorurato. Per l'azione dell'acqua sopra questi diazocomposti del fenolo sembra però che non riesca di ottenere, come avrebbe dovuto prevedersi, i corrispondenti derivati biossidrilici della benzina; almeno Schmitt, che si proponeva di esaminare questa trasformazione, non ha più nulla pubblicato sull'argomento, e chi scrive questo articolo tentò inutilmente questa trasformazione col diazofenolo derivato dal nitrofenolo volatile.

Meglio conosciuti dei diazoderivati del fenolo sono alcuni prodotti diazotati che si derivano dal dinitroammidefenolo, dall'ammideclorofenolo e dall'ammidediclorofenolo; di questi quattro composti, i primi tre, come abbiamo già accennato in principio di questo articolo, furono ottenuti dal Griess, e l'ultimo è stato recentemente preparato da Schmitt e Glutz (*Berichte* ecc., t. II, p. 52, 1869). Tutti

Digitized by Google

questi quattro derivati esistono non solo allo stato di libertà, ma non sono più dotati di proprietà basiche e non danno composti cogli acidi. La loro costituzione può rappresentarsi con molta probabilità colle formole

$C^6H^5(AzO^2)^2 < {}^{Az=Az}_{O}$, *diazodinitrofenolo*,

$C^6H^3(AzO^2) < {}^{Az=Az}_{O}$, *diazonitrofenolo*,

$C^6H^2(AzO^2)Cl < {}^{Az=Az}_{O}$, *diazonitroclorofenolo*,

$C^6H^2.Cl^2. < {}^{Az=Az}_{O}$, *diazodiclorofenolo*.

Le trasformazioni di questi composti sono state poco studiate, ma in generale sembrano simili a quelle degli altri diazocomposti; così Körner per l'azione dell'acido iodidrico sul binitrodiazofenolo ha ottenuto il binitroiodofenolo; Griess facendo bollire con carbonato di soda una soluzione alcolica dello stesso composto ha ottenuto il binitrofenolo, ecc.

Diazoderivati degli omologhi del fenolo non ne sono stati finora preparati. Anche pei derivati biossidrili e triossidrilici della benzina, ossia per i fenoli poliatomici, non si conoscevano, sin poco tempo fa, dei diazoderivati, e solamente nell'ultimo anno (1871) sono stati ottenuti per la resorcina da H. Salkowsky una serie importantissima di diazocomposti. Il punto di partenza di questi derivati della resorcina è il composto chiamato da Salkowsky col nome di *diazoresorcina*, che si prepara per l'azione dell'acido nitroso sopra una soluzione eterea di resorcina; la formola di questo composto è $C^{12}H^{12}Az^2O^6$ e può considerarsi come formato dalla riunione di tre molecole di resorcina $C^6H^6O^2$, le quali hanno perduto sei atomi d'idrogeno, prendendo invece due atomi di azoto.

Questa sostanza, trattata cogli acidi energici, si trasforma, per eliminazione di $3H^2O$ da due molecole di essa, in un composto $C^{36}H^{18}Az^4O^9$, al quale fu dato il nome di *diazoresorufina;* scaldata con stagno ed acido cloridrico dà il *cloridrato di idrodiazoresorufina* $C^{36}H^{20}Az^4O^9.3HCl$, e scaldata in tubi chiusi con cloruro di acetile fornisce, insieme ad un derivato acetico, la *deidrodiazoresorcina* $C^{12}H^{12}Az^2O^6$.

Oltre a questi composti, Salkowsky ottenne una serie di derivati della resorcina contenenti quattro atomi di azoto, ai quali ha dato il nome di *tetrazocomposti*.

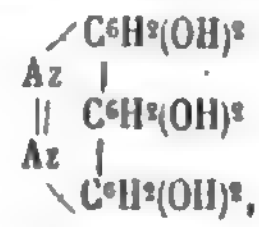
Si produce il *nitrato di tetrazoresorcina*

$$C^{12}H^6Az^4O^6 + 3AzO^3$$

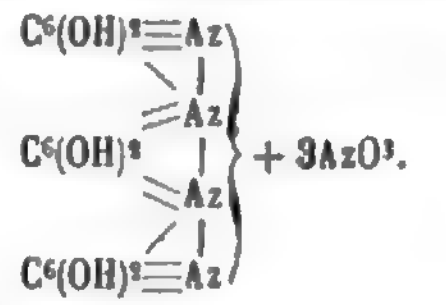
trattando con acido nitrico a caldo la diazoresorcina; in modo simile dalla diazoresorufina si ottiene il *nitrato di tetrazoresorufina*

$$C^{36}H^6Az^8O^9 + 6AzO^3;$$

questo per l'azione dell'idrogeno nascente prende prima due atomi d'idrogeno e si trasforma in *nitrato di diidrotetrazoresorufina* $C^{18}H^8Az^4O^6 + 3AzO^3$ e poscia in altri composti più complicati. La costituzione di tutti questi derivati non può ancora conoscersi con esattezza; Salkowsky rappresenta la diazoresorcina colla formola



ed il nitrato di tetrazoresorcina con quella



Per i fenoli non sono conosciuti diazoammidecomposti.

4. *Altri diazoderivati.* — Oltre ai diazoderivati e ai diazoammidederivati descritti, possono pure ottenersi composti simili dagli acidi aromatici e dai loro prodotti di sostituzione, dai solfoacidi degli idrocarburi aromatici ed in generale dai composti aromatici di ogni classe; di tutti questi composti, dei quali sarà trattato agli articoli speciali, alcuni possono ottenersi allo stato di libertà, come, per esempio, l'acido diazobenzolsolforico $C^6H^4 \left\{ {}^{SO^3}_{Az=Az} \right.$, altri invece si conoscono solamente allo stato di sali o in combinazione cogli ammidecomposti (dall'acido ammidebenzoico, a cagion di esempio, non può aversi che l'acido diazoammidebenzoico), e tutti in generale danno luogo a trasformazioni analoghe a quelle che si osservano cogli altri derivati diazoici.

DIAZOICO ACIDO, $C^{14}H^{11}Az^3O^4$ (sin. *acido diazobenzoammidebenzoico*, *Ac. diazobenzobenzammico*, *Ac. diazoammidebenzoico*) (*chim. gen.*). — Questo composto fu descritto in quest'Opera nel vol. 3°, pag. 134. Aggiungeremo solo poche cose.

Un metodo di preparazione conveniente è il seguente: si aggiunge una soluzione alcolica d'etere nitroso ad una soluzione alcolica di acido ammidebenzoico e si scalda a 30°; precipita allora in gran quantità in forma di aghi finissimi.

Si conosce l'*etere dietilico* di quest'acido, ottenuto facendo passare una corrente d'acido nitroso attraverso una soluzione alcolica d'etere ammidebenzoico. È in forma d'aghi gialli, fusibili a 44°. Si conosce egualmente il derivato metilico.

Scaldato per più giorni a 100° con soluzione eterea di bromo, si forma dell'acido monobromobenzoico. Trattato con iodo non fornisce acido iodoben-

zoico come nel caso del trattamento con acido iodidrico. Per l'azione dell'acido cianidrico non produce acido cianobenzoico, ma si rigenera acido ammidebenzoico. Con l'acido fluoridrico svolge dell'azoto e forma fluoruro d'ammonio ed acido ammidebenzoico fluoridrico (Cunze e Hübner, 1865). Scaldato con acido nitrico si ha l'acido *trinitrossibenzoico*

$C^7H^3(NO^2)^3O^3$ (Griess).

Trattato in soluzione acquosa con acido nitroso fornisce acido nitrossibenzoico; se in presenza dell'alcole genera acido benzoico. Per l'azione dell'ammoniaca si scompone in acido ammidebenzoico e azoto (Griess).

La sua costituzione, seguendo l'opinione di Kekulé sui derivati diazoici, è rappresentata dalla formola seguente:

$$(C^6H^4.CO.OH)-\overset{'''}{Az}=\overset{''}{Az}-AzH(C^6H^4.CO.OH),$$

e con questa si spiega la sua bibasicità.

DICIANICO ACIDO (*chim. gen.*). — Detto anche *dicarbimmide*. La sua formola è:

$$C^2Az^2H^2O^2 = Az^2\begin{cases}CO''\\CO''\\H^2\end{cases}$$

Poensgen lo ottenne dalla cianurea $C^2Az^3H^2O$, trattandola coll'acido nitroso. La cianurea si comporta in questa reazione come farebbe un'ammide; si svolge azoto e si fissa ossigeno, mentre s'ingenera un acido forte che il Poensgen considera come un polimero dell'acido cianico, e Gauthier preferisce di accostarlo all'urea, a cui si approssima per la derivazione e le proprietà.

La sua genesi è rappresentata dall'equazione seguente:

$$\underbrace{2\left[Az^2\begin{cases}CO''\\CAzH\\H^2\end{cases}\right]}_{\text{cianurea}}+Az^2O^3=\underbrace{Az^2\begin{cases}CO\\CO\\H^2\end{cases}}_{\text{ac. dicianico.}}+H^2O+Az^4$$

L'operazione dev'essere condotta come diremo. Si fa gorgogliare la corrente dell'acido nitroso nella cianurea tenuta in sospeso nell'acqua calda finchè siasi disciolta, nè si svolgano più bolle di gas; si svapora il liquido in bagno maria, sino a secco, per iscacciare l'acido nitrico, e si ripiglia il residuo con acqua. Si mette a svaporare in bagno maria il liquido acquoso, e se ne depongono dei cristalli di color giallo chiaro e di splendore setaceo, appartenenti al tipo del prisma romboidale obliquo, o clinorombico. Angoli delle faccie $mm = 100° 10'$; angolo delle faccie $pm = 103° 30'$; rapporto dalla diagonale inclinata alla diagonale orizzontale : : 1 : 0,7720.

L'analisi dell'acido cristallizzato condusse alla formola:

$$\left.\begin{matrix}C^2Az^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 3H^2O.$$

È poco solubile nell'acqua fredda e di più nella calda. Facendolo bollire con acqua abbandona facilmente la propria acqua di cristallizzazione. È disciolto senza alterazione dagli acidi ossigenati. L'acido cloridrico lo converte in una nuova sostanza, la quale non fu peranco studiata.

Trattato cogli alcali, si comporta come un'ammide, in quanto che svolge ammoniaca e fornisce acido carbonico. Dal calore è trasformato in acido cianurico, come succede dell'acido cianico posto in condizioni uguali.

Dicianati. — L'acido dicianico è bibasico, ma cogli alcali dà nascimento, di preferenza, a sali solubili ed acidi. Sono paragonabili ai composti metallici dell'urea, come sarebbero l'*argentiurea* e la *mercururea*. Possono rappresentarsi dalle formole:

Pei sali acidi	Pei sali neutri
$Az^2\begin{cases}CO\\CO\\HMe\end{cases}$	$Az^2\begin{cases}CO\\CO\\Me^2\end{cases}$

Dicianato di ammoniaca. — Si prepara coll'ammoniaca e l'acido dicianico. Scaldandolo in soluzione va perdendo ammoniaca.

Dicianato acido di barita, $(C^2Az^2HO^2)^2\overset{''}{Ba}+xH^2O$. — Si forma quando si tratta colla barita il sale ammoniacale. È in cristalli monoclini uniti a croce. Si produce eziandio tra l'acqua di barita e la cianurea.

Dicianato acido di argento, $C^2Az^2HAgO^2$. — Polvere bianca ed amorfa, insolubile nell'acqua, solubile nell'acido nitrico e nell'ammoniaca.

Dicianato neutro di argento, $C^2Az^2Ag^2O^2$. — Si ottiene con aggiungere nitrato di argento in eccedenza alla soluzione nitrica dell'acido dicianico, indi neutralizzando esattamente coll'ammoniaca. È insolubile assolutamente nell'acqua, e forma un precipitato bianco ed amorfo, solubile nell'acido nitrico e nell'ammoniaca.

Dicianato di etile. — Per prepararlo si scalda a 100° l'ioduro di etile col sale precedente.

È un liquido denso, di un odore tutto suo, non decomponibile dall'acqua.

Col dicianato acido d'argento e l'ioduro di etile si ha il *dicianato monoetilico*.

DICROITE (*chim. min.*). *Vedi* CORDIERITE.

DIDIMIO (at. = 96; simb. Di) (*chim. gen.*). — Metallo, il cui nome viene dal greco διδυμοι, che significa gemello, perchè accompagna il cerio ed il lantano come un gemello in tutti i minerali ceriferi l'*allanite*, la *cerite*, l'*ittrocerite*, la *criptolite* ed altri ancora. Fu scoperto da Mosander tra il 1839 ed il 1841, il quale ne cominciò a sospettare l'esistenza in parecchi minerali ceriferi, mentre stava studiando il lantano, già da esso pure svelato nel 1839.

Nel 1853 Marignac pubblicò un lavoro compiuto sul didimio e sui principali composti a cui dà na-

Digitized by Google

scimento. Tali ricerche, unite con quelle di Mosander, formano, per così dire, la storia di quanto si conosce al presente intorno a quel metallo. Watts ed Hermann fecero pure alcune ricerche in proposito, delle quali si dirà in luogo debito.

Libero in natura non fu trovato mai; quando si riscontra è in quello stato medesimo di combinazione in cui sono i due metalli con cui infallantemente si accompagna.

Per ottenerlo in istato metallico, si deve cominciare a procurarsi il doppio solfato di esso e del lantano, quale può aversi dal minerale che fu trattato opportunamente per estrarne il cerio. Quando fu calcinata la mescolanza degli ossidi ceroso-cerico, di didimio e di lantano, e che il cerio ne fu separato secondo i mezzi indicati, si deve togliere dal misto, contenente i due metalli, sì la magnesia che gli alcali, e ridurli in istato di nitrati se non lo fossero; calcinare i detti nitrati fortemente; ripigliare il residuo con acido nitrico diluito con almeno 200 volte il peso d'acqua, e ciò affine di escludere quel poco di cerio che peranco vi si potesse contenere. Si concentra la soluzione diluita dei due nitrati di didimio e di lantano, e si trasformano in solfati.

Mosander per giungere a separare i due solfati l'uno dall'altro si valse della loro diversa solubilità a date temperature. Ambedue sono solubilissimi nell'acqua tra 5 e 6° c., e scaldando precipitano in buona parte; ma quello di lantano si depone già, da una soluzione concentrata, a temperatura di 30°, mentre quello di didimio rimane disciolto quasi per intero, e non si separa che igalzando la temperatura ad un grado maggiore. Importa adunque calcinare i due solfati secchi affine di renderli anidri, polverizzarli, gettarli a poco per volta in cinque a sei volte il loro peso di acqua, agitando di continuo, e tenendo immerso il recipiente in altr'acqua a 0°, affine di impedire il notevole accrescimento di temperatura che sarebbe prodotto dalla loro idratazione. Si feltra la soluzione, e si conserva per qualche ora a temperatura di 30 a 35° all'incirca. Il solfato di lantano precipita in cristallini incolori, e il solfato di didimio rimane in soluzione e tinge di roseo il solvente.

Si mette il liquido ad evaporazione lenta, a temperatura di circa 50° c., e se ne hanno grossi cristalli di un rosso vivo, con altri moltissimi più piccoli, di colore più sbiadito, e questi probabilmente contenenti più lantano. Si separano studiosamente quelli che sono meglio determinati per la forma e pel colore, si ridisciolgono a parte, si fanno ricristallizzare, e si ripete la scelta dei meglio determinati, replicando con grande pazienza e bastevole quantità di materia più e più volte le operazioni, finchè si pensi di avere il solfato di didimio puro, sebbene non abbiasi mezzo per verificarlo.

Marignac consiglia, per riuscire più presto alla separazione dei solfati di lantano e di didimio, di eseguire in precedenza una prima separazione imperfetta dei due ossidi, sciogliendoli in grande abbondanza di acido nitrico, e precipitandoli più volte da tale soluzione col mezzo dell'acido ossalico. I primi precipitati sono più colorati e più ricchi di didimio, e trasformando questi in solfato, si raggiunge più presto l'intento di avere da sole il solfato di didimio.

Posto il caso in cui i due solfati siano misti insieme in tali proporzioni da non poterli disgiungere per via di cristallizzazione, si procederà ad una delle due operazioni seguenti:

Si calcinano fortemente gli ossidi, indi si gettano in molt'acqua, contenente dell'acido nitrico, ma in proporzione non bastevole a discioglierli per intero; l'acido scioglierà di preferenza l'ossido di lantano, mentre il didimio rimane in quantità maggiore nel residuo. Su di questo si opererà in appresso per estrarne il didimio. Si pigliano i due ossidi misti, sciolti da un acido, e si precipitano coll'acido ossalico, e gli ossalati misti si fanno sciogliere nell'acido cloridrico diluito con pari volume di acqua; svaporando l'acqua, i due sali disciolti cominciano a riprecipitare, ma la prima parte che si depone è più colorata di rosso che non le seguenti, onde raccogliendo frazionatamente le posature che si succedono, si porrà in disparte quella la quale, per essere più colorata, dimostra già di contenere più didimio.

Deville e Damour pubblicarono un altro processo, il quale, se non conduce a risultati troppo esatti, giova nondimeno quando si abbia da operare con iscarse quantità di materia. Si sciolgono i due ossidi nell'acido nitrico, e si riducono a secco i nitrati entro cassula piatta; si scalda per pochi minuti tra 400 e 500° cent., finchè la massa salina si fonda e svolga vapori nitrosi; si toglie la cassula dal fuoco avanti che la decomposizione sia perfetta; si versa la materia nell'acqua calda, con che una parte si scioglie, mentre altra parte rimane indisciolta in fiocchi gialli di sottonitrato di didimio. Si lascia deporre per qualche ora, si fa bollire e si feltra; il liquido conserva eziandio un colore roseo debole. Si svapora, si riconduce a secco, si ricalcina, e con tre operazioni successive si ha la soluzione incolora, non contenente cioè che nitrato di lantano. La materia fioccosa indisciolta, o sottonitrato di didimio, calcinandola ne fornisce l'ossido.

Il processo ora descritto fu desunto dal fatto, che avendosi i due nitrati misti, e portandoli ad una data temperatura, il primo a scomporsi è quello di didimio, riducendosi nel composto $4DiO,Az^2O^5,5H^2O$. È necessario che si eviti un'azione troppo gagliarda del fuoco sul fondo della cassula, perchè anche il nitrato di lantano in allora si scomporrebbe; come pure torna conveniente di procedere con tenui quan-

tità di materia per volta, acciò più facilmente il calore si distribuisca con uniformità per la massa.

L'ossido di didimio ottenuto come si disse non è puro, e l'accompagna quello di lantano nella proporzione del 5 al 6 per 100; e similmente il nitrato di lantano rimasto in soluzione non è scevro affatto di didimio.

Hermann seguì un'altra maniera di procedere. Si trasformano i due ossidi misti in solfati, e si fanno sciogliere a freddo fino a saturazione; si scalda acciò si deponga il solfato di lantano, come fu già esposto riferendo il metodo usato da Marignac. Il liquido da cui si depose il solfato di lantano è svaporato a secco a temperatura ordinaria, e ripreso con acqua fredda, che discioglie particolarmente il solfato di didimio. Si svapora la nuova soluzione, e si replica l'operazione coll'acqua, rinnovando tali manipolazioni finchè si riesca ad un solfato di didimio di bastevole purezza. Affine poi di affrettarne la purificazione, si scioglie il sale nell'acqua, se ne piglia una parte e si precipita coll'ammoniaca; si raccoglie il precipitato, si lava con acqua, e si mesce umido ancora coll'altra parte della soluzione, facendo digerire a blando calore per più giorni, agitando di frequente. Il precipitato è di sottosolfato di didimio e di lantano; nella digestione tepida, quello di lantano si ridisciogliè e fa precipitare una proporzione corrispondente di sottosolfato di didimio, il quale, in ultimo termine, rimane privo interamente dell'altro metallo. Delafontaine non crede che il sottosolfato di didimio così ottenuto fosse tanto puro quanto fu creduto da Hermann, e lo desunse dal peso atomico del metallo, che questi ebbe a determinare valendosi dell'ossido purificato nel detto modo. La cifra risultante fu più bassa di ciò che doveva essere, e però diede giusto sospetto che vi fosse del lantano in mescolanza.

Il *didimio metallico* fu estratto dal cloruro fuso previamente con sale ammoniaco, e scaldato in canna di porcellana con pezzetti di potassio; il cloruro fu tenuto in eccedenza. Sebbene la calcinazione fosse eseguita da Marignac (cui si deve tale processo) a temperatura gagliarda, tuttavolta la materia apparve più scorificata che fusa. Trattandola con acqua, si divise in cloruro di didimio e di potassio, che si disciolsero, ed in didimio polveroso e grigio, da cui si svolgevano di continuo bolle d'idrogeno. Detta polvere era un misto di due, cioè di una grigia e metallica, e di altra cristallina, forse di ossicloruro didimico. Non fu possibile disgiungerle affatto per via di levigazione. Gettando la polvere metallica nella fiamma di una lampada ad alcole, si accese producendo scintillazione vivace.

In una delle riduzioni operate per l'estrazione del didimio metallico furono trovati due piccoli granelli, che si fusero probabilmente nell'atto della reazione. Erano di un grigio di ferro, di molta lucentezza nella superficie della loro rottura, ma che in breve si offuscarono. Battuti col martello, si schiacciarono alquanto, indi si ruppero in pezzetti. Uno dei pezzetti calcinati su carbone nella fiamma ferruminatoria non si fuse; ma in breve si convertì in una massa friabile di ossido, senza manifestazione di qualche fenomeno particolare di combustione. Posto taluno dei pezzetti sotto l'acqua, non mostrò di decomporla, se non che nel giorno vegnente si era trasformato in una massa fioccosa di ossido.

Da quanto precede parrebbe che il didimio metallico quando è polveroso possegga la proprietà di decomporre l'acqua, e non lo faccia più dopo che soggiacque a fusione. Ma basta un poco di acido perchè immediatamente la decomposizione si palesi.

Peso atomico del didimio. — Marignac lo determinò nel 1848, desumendolo dalla proporzione di cloruro di bario occorrente per precipitare un dato peso del solfato puro e anidro; da cinque operazioni lo dedusse in 496, riferendolo a O = 100. Posteriormente, essendosi avveduto che il processo seguito l'aveva condotto ad effetti inesatti, replicò le osservazioni nel 1853, e scoperse la cagione dell'errore, ed era che il solfato di barita nel precipitare trae seco una certa quantità di solfato di didimio, il quale sfugge all'azione decomponente del cloruro di bario, quand'anche adoperato in eccedenza. Egli in allora procedette per altre due vie:

1° Precipitò il solfato di didimio col mezzo dell'ossalato di ammoniaca, calcinò il precipitato finchè apparisse bianco, e determinò il peso del protossido ottenuto.

2° Col mezzo del nitrato d'argento decompose il cloruro di didimio, determinando il cloro dal peso del cloruro di argento, e poi dal liquido precipitò il didimio, valendosi dell'ossalato di ammoniaca.

Colla prima di tali maniere trovò pel peso atomico del didimio 598,2 (O = 100), e colla seconda 603,5; 598,9; 598,2; in media 599 riferendosi all'ossigeno, e 95,84 riferendosi all'idrogeno. Marignac ne concluse che il vero peso atomico deve corrispondere a 600 riferendosi a O = 100, e 96 riferendosi a H = 1, ed O = 16.

Hermann dalla calcinazione dell'ossalato ottenne 94,96; cifra la quale fu considerata dai chimici come inferiore al peso atomico reale del metallo.

DIDIMIO (COMBINAZIONI COI METALLOIDI) (*chim. gen.*). — I composti più noti del didimio coi metalloidi sono il *cloruro*, il *fluoruro*, il *solfuro* ed il *carburo*.

Cloruro di didimio, $\overset{\prime\prime}{Di}Cl^2 + 4H^2O$. — Si fa sciogliere l'ossido di didimio nell'acido cloridrico; se ne ha un liquido colorato di rosso, che, allorquando sia concentrato a sufficienza col mezzo del calore, depone per raffreddamento de' cristalli rossi, talvolta di una certa grossezza, deliquescenti, in prismi cli-

Digitized by

norombici, i cui angoli sono $m : m = 78°$, $p : m = 92°$. Sono solubilissimi nell'acqua e nell'alcole; la soluzione acquosa, svaporandola fino a secchezza, si scompone svolgendo dell'acido cloridrico, e la materia ripigliata con acqua lascia un residuo bianco di ossicloruro.

Può aversi eziandio il cloruro anidro disseccando il cloruro idratato insieme con cloruro ammonico in esuberanza, e calcinando fuori del contatto dell'aria. Il sale ammoniaco in parte si scompone per trasformare l'ossicloruro di didimio (che s'ingenera nella calcinazione) in cloruro neutro, ed in parte vaporizza.

È una massa di colore roseo, fibrosa, cristallina, e che pur tuttavia contiene dell'ossicloruro bianco, che è in laminette perlacee. Si può diminuire la proporzione dell'ossicloruro calcinando il prodotto entro corrente di gas acido cloridrico secco.

Zschiesche avrebbe riconosciuto che il cloruro di didimio seccato nel vuoto contiene $5H^2O$.

Ossicloruro di didimio. — L'ossicloruro che si forma per l'evaporazione a secco del cloruro idratato non è di composizione costante, e ciò probabilmente perchè contiene dell'ossido in mescolanza. Tenendolo esposto all'aria per un certo tempo, acquista la proprietà di sciogliersi negli acidi con effervescenza, e ciò per la sua parziale trasformazione in carbonato. Non perde acqua a 100°; ma per la calcinazione diminuisce dal 10 all'11 per 100 di peso. La calcinazione, protratta anche a lungo, in contatto dell'aria non n'espelle il cloro e non vi determina la formazione del sovrossido. Dall'analisi fu desunta la formola $DiCl^2 + DiO + 3H^2O$.

Cloruro didimico-mercurico. — Si ottiene concentrando una soluzione di cloruro didimico e di bicloruro di mercurio. Cristallizza in cubi di un roseo pallido, solubilissimi, alquanto deliquescenti, e che posseggono la rifrazione semplice. La loro analisi condusse alla formola $DiCl^2 + 3HgCl^2 + 8H^2O$.

Fluoruro di didimio. — Si ottiene per doppia scomposizione, versando una soluzione di fluoruro di sodio in altra di un sale didimico. È un precipitato insolubile nell'acqua, pochissimo solubile nell'acido cloridrico.

Fluosilicato di didimio. — Marignac tentò invano di prepararlo. Allorquando volle far agire l'acido fluosilicico sull'ossido di didimio, od il fluosilicato di zinco col solfato di didimio, n'ebbe de' prodotti insolubili, i quali risultarono formati essenzialmente di fluoruro di didimio con un poco di silice in mescolanza.

Solfuro di didimio, DiS. — Si ottiene facendo scorrere un afflusso di solfuro di carbonio in vapore, misto con una corrente d'idrogeno, sull'ossido di didimio scaldato a rovente in canna di porcellana.

È un corpo polveroso, non fusibile, di un verde bruno chiaro, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi, quand'anche siano diluitissimi, con isviluppo d'idrogeno solforato. Bagnandolo coll'acqua esala l'odore del detto idrogeno solforato, senza tuttavolta che sprigioni bolle gasose quando l'acqua è in quantità da coprirlo per intero.

Scaldato su lamina di platino, diventa ignito come il protossido di stagno, e si converte in ossido misto con sottosolfato.

Ossisolfuro di didimio, $DiS + 2DiO$. — Calcinando ossido di didimio con carbonato di soda e solfo in esuberanza, e ripigliando con acqua la materia fusa, resta un residuo insolubile, di colore bianco grigio, il quale seccato nel vuoto non perde più di peso quando si calcina in atmosfera d'idrogeno. È un ossisolfuro solubile per intero nell'acido cloridrico diluito, con debole sviluppo di acido solfidrico; è alquanto più lentamente intaccato che non sia l'ossido di didimio, e non sembra per l'azione degli acidi che si divida in due parti, una delle quali prima a disciogliersi, e successivamente l'altra.

Carburo di didimio. — Calcinando l'ossalato od il formiato di didimio entro recipiente chiuso, ed in corrente d'idrogeno puro e secco, se ne ha una polvere nerognola, da cui gli acidi diluiti sottraggono dell'ossido di didimio, lasciando indisciolto un carburo, il quale per le proprietà ha molta analogia col carburo di cerio.

DIDIMIO (COMBINAZIONI COLL'OSSIGENO) (*chim. gen.*). — Si hanno due ossidi del didimio, il *protossido* ed il *sottossido*.

Protossido, DiO. — Si ottiene facilmente colla calcinazione dell'ossalato, del nitrato, del carbonato o dell'idrato. Quando il calore non fu spinto abbastanza in alto ha colore bruno, per mescolanza di sovrossido; ma se la temperatura raggiunse il grado voluto, in allora il sovrossido rimane distrutto, ed il residuo è bianco perfettamente e di solo protossido. Ridotto una volta in questo stato, non si sovrossida di nuovo, onde non imbrunisce tenendolo a calore moderato in contatto dell'aria, ovvero calcinandolo col nitro; tuttavolta, se gli si aggiunge dell'acido nitrico, e si ricalcina temperatamente, in allora imbrunisce e si fa cupo, per ritornare al bianco qualora si renda forte il calore.

Non soffre alterazione da corrente d'idrogeno, neppure a rovente, e conserva la naturale bianchezza; il che significa che non soggiace a riduzione.

È una base molto forte, sebbene alquanto meno dell'ossido di lantano; e quand'anche fu calcinato ad un grado elevato, si scioglie con grande facilità negli acidi diluiti, con isviluppo notevole di calore, e senza sprigionamento di gas. Si discioglie eziandio nei sali ammoniacali, svolgendone ammoniaca, sì a freddo che a caldo. Attrae con rapidità l'acido carbonico dall'aria; s'idrata nell'acqua calda, occorrendo tuttavolta, acciò l'idratazione sia compiuta, un tempo

di due o tre giorni. Il suo peso specifico è di 6,64.

Idrato di protossido di didimio. — Per prepararlo si prende del cloruro di didimio in soluzione e si precipita con un alcali in eccedenza. Ha l'aspetto di una massa gelatinosa, somiglia all'idrato di allumina, tranne che ha tinta di un roseo pallido. Contiene sempre una tenue proporzione di sottocloruro in aderenza.

Ponendolo a seccare si contrae notevolmente e passa al grigio roseo. Seccandolo a 100° perde acqua, ritenendone fissa una molecola, che non abbandona che a forte calore. La sua composizione è adunque rappresentata dalla formola DiO,H^2O = $= \overset{\prime\prime}{Di}H^2O^2$. Attrae l'acido carbonico dall'aria durante i lavacri e la disseccazione, onde ad averneio scevro fanno d'uopo le cautele con che se ne impedisca la trasformazione in idrocarbonato.

Sovrossido di didimio, $Di^{32}O^{39}$ (Marignac), ovvero $Di^{32}O^{33}$ (Hermann). — Allorquando si prepara il protossido di didimio per calcinazione, non ispingendo la temperatura troppo in alto, rimane di un bruno rossigno (come già notammo), ed in allora è sovrossidato in parte. Tanto ciò è vero, che volendolo disciogliere negli acidi ossigenati, non lo fa senza che sprigioni ossigeno, e coll'acido cloridrico fa svolgere del cloro. Sebbene debba spogliarsi di parte dell'ossigeno, nondimeno reagisce cogli acidi diluiti, si scioglie nei sali ammoniacali scacciandone ammoniaca come fa il protossido, e si trasforma in idrato, ma lentamente, quando si tiene in ebollizione coll'acqua.

Se si volesse ottenere trasformando l'ossalato od il carbonato di didimio, conterrebbe sempre dell'acido carbonico, per cui torna meglio calcinare il nitrato.

Gli acidi diluiti lo intaccano con tale facilità, che quando vi si stempera dentro, esso vi si scioglie pel primo, indi il carbonato se ne contiene.

Non ha composizione costante, e sembra risultare da un miscuglio di protossido e di perossido vero (DiO^2, ovvero Di^2O^3?), in proporzioni relative diverse, a seconda del grado di calore a cui si eseguì la calcinazione, e del tempo in cui la calcinazione fu protratta. Marignac da quattro analisi di esso n'ebbe tre che gli fornirono concordemente 0,51 per 100, in media, di ossigeno eccedente, onde ne stabilì la formola in $Di^{32}O^{39}$; Hermann non giunse a conseguire più di ossigeno oltre a quello occorrente alla formola $Di^{32}O^{33}$. In generale la proporzione dell'ossigeno crescente al di là del necessario pel protossido fu trovata tra un minimo di 0,32 ed un massimo di 0,88 per 100.

DIDIMIO (SALI DI) (*chim. gen.*). — Per i caratteri e le reazioni generali degli ossisali di didimio si vegga ciò che trovasi esposto a pag. 483 del presente volume.

Solfati di didimio. — Zschiesche ammette più solfati di didimio; è certo che, oltre al solfato neutro, si hanno solfati basici, i quali si formano per la calcinazione o per l'azione incompiuta degli alcali sul solfato neutro.

Solfato neutro di didimio, $SDiO^4+8H^2O$ (Marignac, Hermann e Rammelsberg). — Si prepara collo sciogliere l'ossido di didimio od il carbonato nell'acido solforico diluito. La soluzione è colorata di roseo; per evaporazione spontanea fornisce cristalli della forma di prismi romboidali obliqui, splendenti, di un roseo cupo; sono clivabili facilmente e distintamente nella direzione parallela alla base (Mosander). Quando si depone a temperatura ordinaria, contiene 8 molecole di acqua per 3 molecole del sale anidro, ed è isomorfo coi solfati ugualmente idratati del cadmio, dell'ittrio, dell'erbio e del terbio. Se poi si ottiene dalla soluzione concentrata per iscaldamento, in allora ha l'aspetto di un precipitato cristallino, e corrisponde alla formola $SDiO^4,2H^2O$. È più solubile nell'acqua fredda che nella calda. Scaldandolo a 200° perde tutta l'acqua combinata, e ne rimane una polvere che è di solfato anidro, la quale può essere calcinata fino al rosso incipiente senza che soggiaccia a decomposizione.

Il solfato anidro è più facilmente solubile nell'acqua che i due solfati idratati, come apparisce dalla tabella fornitaci da Marignac:

Temper.	Quantità di solfato anidro in soluzione nell'acqua: quanto si scioglie di solfato anidro	quanto si scioglie di $SDiO^4+2H^2O$	quanto si scioglie di $3SDiO^4+8H^2O$
12° cent.	43,1		
14	39,3		
18	25,8	16,4	
19			17,1
25	20,6		
38	13,0		
40			8,8
50	11,0		6,5
100			1,7

Solfato basico di didimio, $SDiO^4,2DiO$. — Calcinando il solfato di didimio al calore candente, si decompone. Dopo un'ora di un fuoco gagliardissimo, alimentato dal carbone, si ha un residuo di un bianco sfucido, interamente insolubile nell'acqua quando anche sia bollente, solubile con difficoltà nell'acido cloridrico diluito e caldo, ma che si scioglie con agevolezza negli acidi concentrati. Se la calcinazione fu meno forte, il residuo consta di sale neutro e sale basico, che sono separati dall'acqua, in cui il primo si scioglie per intero.

Hermann ottenne l'idrato $SDiO^4,2DiO+8H^2O$ precipitando il solfato neutro coll'ammoniaca cau-

Digitized by Google

stica. È di un roseo-rosso azzurrognolo che, quando si secca, rimane in forma di pezzi colore di rosa e di frattura terrosa.

Solfato didimico-potassico, $SK^2O^4, 3SDiO^4 + 2H^2O$. — Quando si fa mischianza di una soluzione di solfato di potassa con altra di solfato di didimio, formasi per consueto il doppio solfato della formola data di sopra. È una polvere granulosa, cristallina, bianca o rosea, solubile in 60 volte il suo peso di acqua.

Si ottengono altri doppii solfati con meno di didimio, ma che per opera dell'acqua bollente perdono solfato di potassa, finchè si riducono alla composizione del precedente.

Solfato didimico-sodico, $SNa^2O^4,3SDiO^4+H^2O$. — Quando si versa soluzione di solfato di soda in altra di solfato di didimio, si ottiene quasi immediatamente un precipitato polveroso, di un bianco rosato, solubile in 200 volte il suo peso di acqua, cioè meno solubile che non il corrispondente sale di potassa e di didimio. È meno solubile eziandio nell'acqua satura di solfato sodico, e contiene una quantità variabile di acqua combinata, dal 5 al 10 per 100, conforme la temperatura nella quale si formò.

Solfato didimico-ammonico,

$$S(AzH^4)O^4,3SDiO^4 + 8H^2O.$$

La mescolanza dei due solfati fornisce più o meno sollecitamente, a seconda del grado di concentrazione, un precipitato cristallino di un roseo pallido, solubile in 18 volte il suo peso di acqua, e solubile alquanto di meno in un liquido saturo di solfato di ammoniaca. Per la calcinazione si riduce in puro solfato di didimio. Scaldato a 100° c. perde 5 molecole di acqua, e rimane solo con due.

Solfito di didimio, $SDiO^2,H^2O$. — L'ossido di didimio fortemente calcinato, stemperato nell'acqua e trattato con una corrente di gas acido solforoso, si scioglie facilmente; la soluzione risulta di un roseo puro. Scaldandola s'intorbida molto e fornisce un precipitato leggierissimo e voluminoso, il quale si ridiscioglie per raffreddamento. Ma qualora lo scaldamento si faccia fino a bollitura in modo che l'eccedenza dell'acido solforoso sia espulsa, il precipitato si fa polveroso, di un bianco rosato, nè più si ridiscioglie nel liquido mentre si raffredda; nella soluzione non rimane traccia di didimio. Calcinando il solfito di didimio, ne rimane dell'ossido con un poco di sottosolfato. Il cloro converte agevolmente il solfito di didimio in solfato quando vi è il concorso dell'acqua.

Iposolfato di didimio. — Si ottiene per doppia decomposizione ed è cristallizzabile.

Seleniato di didimio, $SeDiO^4+4H^2O$. — Delafontaine l'ottenne sciogliendo l'ossido nell'acido selenico. Svaporando il liquido nel vuoto, ne rimane una soluzione densa, quasi sciloppo sa, da cui si formano cristalli di una certa grossezza, somiglianti a quelli del solfato, ma che non furono analizzati.

Esposta all'aria libera, la soluzione del seleniato di didimio depone aghetti piccolissimi, di un colore rosa pallido, delicati, disposti a ciuffi, e contenenti 4 molecole d'acqua. Sembra più solubile a freddo che a caldo.

Nitrato di didimio, $(AzO^3)^3Di + 4H^2O$. — Si forma per la soluzione dell'ossido o del carbonato di didimio nell'acido nitrico diluito.

È solubilissimo nell'acqua. Quando la soluzione è allungata ha colore roseo puro; quando è concentrata mostra de' riflessi violacei. Ridotta a consistenza sciloppo sa e lasciandola raffreddare, si rapprende in massa cristallina, inzuppata di acqua madre, e molto deliquescente. Zscheische fu quello che ne determinò l'acqua di cristallizzazione; scaldandolo a 130° ne perde la metà; l'altra metà a 170°.

Calcinandolo abbandona difficilmente l'acqua combinata, e non diventa anidro che al di là dei 300°. Quando si procede con precauzione nello scaldamento, non soggiace a decomposizione, contiene 50,9 per 100 di ossido di didimio e si ridiscioglie compiutamente nell'acqua. Reso anidro si scioglie nell'alcole di 96° centes. tanto bene quanto nell'acqua, e si può aggiungere dell'etere alla soluzione alcolica senza che s'intorbidi, sebbene non sia solubile nell'etere solo.

Quando poi, dopo averlo fuso, s'inalza di più la temperatura, si decompone svolgendo in copia i vapori nitrosi, diviene pastoso, si rigonfia, e lascia una materia porosa e leggiera, la quale più innanzi si converte in sovrossido bruno.

Trattando il nitrato con acqua, allorquando non fu decomposto che in parte, si scioglie del nitrato neutro, e rimane un residuo insolubile, di un bianco roseo, contenente dell'acido nitrico ma non dell'acido nitroso, come si può verificare col mezzo dell'acido solforico. Per la composizione corrisponde alla formola $(AzO^3)^3Di,3DiO+5H^2O$.

Bromato di didimio, $(BrO^3)^3Di + 6H^2O$. — Si prepara per doppia decomposizione tra il bromato di barita e il solfato di didimio.

È in prismi esagonali, regolari, di colore roseo, terminati da una piramide a sei faccie, di clivatura ben precisa a norma della base, ad un solo asse di doppia rifrazione parallelo all'asse; l'angolo di *m* su b^1 (faccia della piramide) è 123° 30′.

È facilmente solubile nell'acqua. Si fonde al di sopra di 100° e perde dell'acqua combinata, senza che l'abbandoni tutta quanta.

Carbonato di didimio, $CDiO^3,H^2O$. — Versando soluzione di un carbonato o bicarbonato alcalino in un sale di didimio, se ne ha un precipitato voluminoso, di un bianco roseo, interamente insolubile in

un'eccedenza del reattivo, e che per quanto si lasci digerire nel liquido d'onde fu precipitato, non assume giammai l'aspetto perlaceo e lamellare dei carbonati di lantano e di cerio. Scaldandolo a 100° perde metà dell'acqua combinata, anzi un poco di più ed anche un poco di acido carbonico.

Fosfato di didimio, $(PhO^4)^2Di^3+H^2O$. — Una soluzione concentrata di acido fosforico non precipita immediatamente il nitrato di didimio in soluzione pure concentrata, ma gli occorrono da due a tre ore per ingenerare un precipitato bianco e polveroso. L'aggiunta di acqua in grande copia determina immediatamente la formazione del precipitato; ed il simile fa lo scaldamento fino ad ebollizione. La maggior parte dell'ossido di didimio alla perfine rimane precipitato, e il solfato così ottenuto è insolubile nell'acqua, poco solubile negli acidi diluiti, solubile con agevolezza negli acidi forti e concentrati. Scaldandolo a 100° non abbandona l'acqua di cristallizzazione.

Arseniato di didimio, $As^4O^{15}Di^5+H^2O=5DiO+$ $+2As^2O^5+H^2O$. — L'acido arsenico non precipita a freddo i sali di didimio se non dopo trascorso un tempo molto lungo; scaldando ad ebollizione, in allora il precipitato si forma con rapidità e rimane disciolto nel liquido assai poco di ossido di didimio.

L'arseniato neutro di potassa, invece, precipita immediatamente a freddo i sali di didimio.

Comunque il prodotto sia stato conseguito, non differisce per la composizione: quello ottenuto a caldo è polveroso e rimane tale anche dopo la disseccazione; quello preparato a freddo è gelatinoso e conserva, anche dopo la precipitazione, una certa trasparenza ed un colore roseo. È poco solubile negli acidi diluiti, e si decompone a poco a poco per via di torrefazione, perdendo l'acqua combinata.

Sebbene la composizione dell'arseniato di didimio non corrisponda a quella del fosfato, nondimeno è da tenere quale risultò dall'analisi, dacchè fu determinata con cinque esperienze sul sale preparato per le due diverse maniere.

Borato di didimio. — Nordenskiold fece fondere dell'ossido di didimio col borace in forno da porcellana, indi liscivio la massa fusa, e ne ottenne dei prismi striati, di colore grigio alquanto, di un rosso di lamponi, del peso specifico di 5,825 a + 14° c., con 90,9 per 100 di ossido di didimio, d'onde la formola $BoO^3Di^6=6DiO+BoO^3$.

In altra esperienza ebbe un prodotto contenente 87 per 100 di ossido di didimio e coll'aspetto di polvere cristallina, di un rosso grigio.

Ossalato di didimio, C^2DiO^4,H^2O, ed anche con $4H^2O$. — Polveroso o bianco, o con lieve tinta rossigna quando è precipitato da una soluzione neutra; ma quando fu ridisciolto per opera del calore nell'acido nitrico o nel cloridrico, si depone, durante il raffreddamento, cristallino o granuloso, ovvero in prismetti rettangolari rosei, terminati da piramidi di quattro faccie, colle faccie posate sugli angoli del prisma. È insolubile compiutamente nell'acqua, e quasi insolubile nell'acido ossalico, solubile a caldo negli acidi nitrico e cloridrico. Quando contiene 4 molecole di acqua, scaldandolo a 100° c., perde 20 per 100 di H^2O, e rimane monidrato.

L'ossalato di didimio calcinandolo lascia un residuo di un grigio cinerino pallido, solubile nell'acido nitrico con isviluppo di calore.

DIDIMIO (REAZIONI E CARATTERI GENERALI DEI SALI DI) (*chim. gen.*). — Non si conoscono che i sali a base di protossido DiO, dacchè il sovrossido, oltre ad essere di composizione variabile, si scompone quando si pone ad agire cogli acidi.

Comunemente i sali di didimio hanno un colore roseo puro come il solfato, od un tantino violaceo come il nitrato in soluzione acquosa; parte sono solubili, come il nitrato, il solfato, il cloruro, il seleniato, il bromato; parte insolubili, come il carbonato, l'ossalato, il fosfato, l'arseniato. Il solfato è più solubile a freddo che a caldo, meno tuttavolta del solfato di lantano. Hanno sapore zuccheroso ed astringente.

Gli *alcali caustici fissi* in eccesso ne precipitano un idrato bianco gelatinoso, il quale contiene sempre traccie di sottosale indecomposto, e che non muta aspetto per bollitura, nè si ridiscioglie in una eccedenza dell'alcali.

L'*ammoniaca* fa come gli alcali fissi; il precipitato non si ridiscioglie quando si eccede coll'ammoniaca, ma è alquanto solubile a temperatura ordinaria nel sale ammoniaco.

I *carbonati* e *bicarbonati alcalini* precipitano carbonato di didimio insolubile in un'eccedenza del precipitante; quando si usa il carbonato di ammoniaca si deve avvertire che se vi ha o si forma del cloruro ammonico, in allora un poco di carbonato didimico si ridiscioglie.

Il *solfuro di ammonio* vi induce un precipitato bianco d'idrato di didimio.

Il *carbonato di barita* posto a digerire con soluzione di nitrato di didimio, per breve tempo, un'ora, non induce reazione; più a lungo ne precipita il didimio in carbonato, ma non compiutamente, neppure a termine di più giorni (E. Rose). I sali di didimio non sono mai precipitati per intero dal carbonato di barita, quando anche si proceda per via di bollitura (E. Rose). Il carbonato di barita precipita lentamente ma compiutamente l'ossido di didimio da'suoi sali, quand'anche si opera a freddo (Delafontaine).

L'*ossalato di ammoniaca* dà nascimento ad un precipitato immediato di ossalato di didimio, senza che ne rimanga sciolto del didimio, purchè le soluzioni fossero neutre.

Digitized by Google

L'*acido ossalico* produce immediatamente un precipitato bianco, che contiene quasi tutto il didimio, se il liquido non contiene un acido forte libero in troppa esuberanza. L'ossalato precipitatone si ridisciogliè difficilmente nell'acido cloridrico a freddo, ma si scioglie in breve procedendo a caldo.

Il *solfato di potassa* produce un precipitato immediato nelle soluzioni concentrate dei sali di didimio; se fossero diluite, nulla si vedrebbe da principio, ma col tempo si formerebbe un torbido a cui succederebbe un precipitato; tali precipitati sono di colore roseo, constando di un doppio solfato dell'alcali e del didimio, poco solubile nell'acqua, meno ancora in un'eccedenza del precipitante, senza che tuttavolta vi sia insolubile affatto. È insolubile anche nell'acido cloridrico freddo; poco nel caldo.

Il *solfato sodico* fa come quello di potassa, e il doppio solfato sodico-didimico è anche meno solubile del potassico-didimico.

Il *solfato ammonico* si comporta come i due solfati alcalini precedenti.

Gli *acidi solforico* ed *arsenico* determinano per ebollizione dei precipitati poco solubili cogli acidi nelle soluzioni dei sali di didimio.

Alla *fiamma ferruminatoria*, nella parte riduttrice, l'ossido di didimio forma col sale di fosforo una perla di colore roseo di ametista con un tantino di violaceo, come succede per l'acido titanico; col carbonato di soda, su lamina di platino, forma una massa di un bianco grigio.

I sali di didimio in soluzione sono facilmente riconoscibili col mezzo dell'analisi spettroscopica, come ebbe ad osservare primamente Gladstone. Quando un raggio di luce bianca, dopo che attraversò la soluzione del nitrato di didimio, si esamina col prisma, si vede che la striscia viola rimane pienamente assorbita; il solfato ed il cloruro non producono uguale effetto. Le tre soluzioni tuttavolta danno uno spettro che contiene due linee nere entro la parte luminosa dello spettro, una delle quali è immediatamente nel giallo, immediatamente dopo la linea D di Fraunhofer, mentre l'altra è situata fra E e *b*.

Bunsen studiò di nuovo il detto fenomeno, e trovò che le soluzioni di didimio intrapposte tra il raggio luminoso e lo spettro fanno apparire collo spettroscopio uno spettro di assorbimento notevolissimo per la bellezza delle striscie e delle linee, in numero di dodici, parte larghe, parte strettissime. Data una scala in cui l'A di Fraunhofer sia alla 18ª divisione, D alla 50ª ed F alla 89ª, ecco la situazione delle striscie principali di tale spettro:

$$\alpha = 49\text{-}56, \quad \beta = 71\text{-}75, \quad \delta = 27\text{-}31, \quad \gamma = 91\text{-}93, \quad \beta' = 76\text{-}80.$$

Le altre occupano le divisioni 21-23, 30-31, 41-42, 68-69, 96, 98-101, 114-119. Le striscie α, β, β', γ perdurano più a lungo delle altre, quando si diluisce il liquido.

Bunsen immaginò eziandio la seguente graziosa esperienza: si fa fondere una tenue quantità di ossido di didimio con sale di fosforo, in modo da ottenere un vetro trasparente, ametista, privo di bolle, e collocandolo dinanzi alle fessure dello spettroscopio si vede la comparsa dello spettro oscuro. Se pigliasi come sorgente luminosa un filo di platino candente, della grossezza di un capello, e se ne proietta l'immagine sulla fessura col mezzo di una lente di breve fuoco, si vedranno apparire le striscie più manifeste di assorbimento del didimio, ed in particolare Diα, che si mostrano di precisione perfetta. Scaldando gradatamente il vetro di didimio, sostenuto da spirale di platino, valendosi di una fiamma poco luminosa posta al di sotto, si vede che fino al punto in cui non incomincia l'incandescenza la striscia Diα si allarga e diventa sempre più oscura, indi, quando il calore giunse al rosso vivo, scompare totalmente. Allontanando in allora il filo di platino che faceva da sorgente luminosa, apparisce in luogo di Diα oscura una striscia somigliante, ma splendente su fondo cupo. Indizii di uguali inversioni si hanno eziandio per le altre linee del didimio.

DIDIMIO (DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DEL) (*chim. anal.*). — Pel riconoscimento del didimio nei minerali o nei composti in cui sia contenuto, i chimici si prevalgono delle reazioni speciali a cui danno nascimento le sue soluzioni saline, e che sono annoverate in DIDIMIO (CARATTERI GENERALI E REAZIONI DEI SALI DI). La singolare proprietà del solfato di didimio, insieme con quello di lantano, di precipitare dalla soluzione acquosa quando è scaldata, ovvero di fornire precipitati quasi insolubili quando vi si aggiunge un solfato alcalino, serve di mezzo acconcio per riconoscerlo. Ma siccome è accompagnato costantemente dal lantano, così dal colore roseo del precipitato stesso si può arguire se ve ne sia in abbondanza. Quando fosse in sì scarsa misura da non rendersi manifesta la presenza del colorimento roseo, si procederà a separare i due metalli, lantano e didimio, giovandosi dei mezzi che furono indicati per l'estrazione del didimio, in DIDIMIO (*chim. gen.*).

Ma oramai pel riconoscimento di questo metallo, anche in quantità tenuissime, si trae partito dai contrassegni speciali che fornisce nelle indagini spettroscopiche, e di cui è detto specificatamente più sopra.

Per la determinazione quantitativa alcuni autori insegnano di precipitarne la soluzione col mezzo della potassa, lavare il precipitato, seccarlo e calcinarlo. Rimane dell'ossido di didimio a residuo fisso,

contenente 85,7 per 100 del metallo. Tuttavolta crediamo utile di avvertire che il precipitato così ottenuto, per quanto siasi adoperato dell'alcali in eccesso, suole trarre seco del didimio in istato di sottosale; la qual cosa in parecchi casi può arrecare inesattezza al valore della determinazione.

Altri preferiscono di precipitarlo col mezzo dell'acido ossalico. Il didimio dev'essere in soluzione salina diluita, e che non contenga un acido forte libero; vi si versa dell'acido ossalico, pure in soluzione, si raccoglie l'ossalato di didimio, si lava, si secca e si calcina; il residuo, che dev'essere stato portato a temperatura elevata, perchè rimanga perfettamente bianco, è di puro ossido di didimio.

Bunsen indicò l'analisi spettrometrica come mezzo sufficiente (oltre ad essere squisitissimo per la scoperta) a determinare quantitativamente il didimio.

Abbiasi il didimio in mescolanza con altri ossidi; se ne pesi un decigrammo, si sciolga in un acido, e se ne versi la soluzione concentrata in tubetto di assaggio, e indi si provi nello spettroscopio, diluendola a poco a poco finchè ne appaia lo spettro di assorbimento identico per l'intensità a quello di un'altra soluzione contenente 1 decigr. di ossido di didimio puro per 10 cent. c. del liquido, e versata in un secondo tubetto d'assaggio, uguale pel diametro al precedente. Raggiunto un termine in cui la soluzione esplorata si mostri di uguale forza spettrometrica che l'altra di paragone, si confronteranno i volumi rispettivi, e tanto meno quella conterrà di didimio quanto il suo volume sarà rimasto al di sotto dei 10 cent. c., e tanto più, quanto sarà stato necessario di diluirla per ridurla al grado della seconda.

Separazione del didimio dal cerio. — Questa separazione, in termine assoluto, è riputata difficilissima dai chimici più sperimentati, che fecero studii sui minerali del cerio in cui sussistono il didimio ed il lantano. A pag. 182 del vol. IV esponemmo il metodo dato da Bunsen in proposito; qui diremo di altri che furono proposti posteriormente da altri analizzatori.

Pattison e J. Clark trasformano in cromati i tre ossidi uniti collo sciogliergli compiutamente nell'acido cromico, ne svaporano la soluzione e seccano a 110° il residuo, che ripigliano con acqua bollente; il didimio ed il lantano si ridisciolgono, mentre rimane indisciolto il cerio in istato di ossido. Siccome non ne rimane traccia insieme col lantano e il didimio, così tale metodo può valere per la determinazione quantitativa.

Bopp tenne altra via. Si sciolgono i tre ossidi misti nell'acido cloridrico, e si espelle l'eccedenza dell'acido per via di evaporazione; si diluisce con acqua; si aggiunge una data quantità di acetato di soda, e vi si fa gorgogliare una corrente di cloro fino a saturazione. Non succede precipitato. Facendo bollire per qualche tempo, il solo cerio si depone in forma di precipitato giallo chiaro. Se vi ha molto di acido acetico libero, il precipitato scompare nel raffreddamento, e riapparisce scaldando ad ebollizione. Si getta caldo su feltro e si lava con acqua bollente. Il feltrato non deve intorbidare allorchè si fa scaldare di nuovo, dacchè in tal caso conterrebbe ancora del cerio.

Si può modificare il processo nel modo seguente: si neutralizza incompiutamente la soluzione acida, in guisa che non succeda precipitato; si aggiunge acetato di soda ed ipoclorito di soda in eccedenza, e si fa bollire per qualche tempo. Tutto il cerio rimane precipitato. Per accertarsi che la reazione sia compiuta, si prova con aggiungervi nuovo ipoclorito e scaldare; non deve intorbidarsi.

Gibbs fece conoscere un altro modo di separazione, che fu sperimentato da Zschiesche, e riconosciuto pel migliore fra le altre maniere note. Si riducono in solfati i tre ossidi, seguendo le prescrizioni del Marignac per l'estrazione del cerio e del didimio, e si fanno bollire con acido nitrico concentrato e con tanto di minio che basti per trasformare tutto l'acido solforico in solfato di piombo. Il liquido rimane colorato in arancione, e contiene nitrato ceroso-cerico, nitrato con un poco di solfato di piombo, più i nitrati del didimio e del lantano. Si lascia a deporre, si aggiunge un poco di acido solforico per decomporre il nitrato di piombo, si decanta, si lava con acido nitrico diluito la posatura, si svapora il liquido prima a fuoco nudo, indi al bagno maria fino a consistenza sciloppo sa. Il residuo è versato in allora in molt'acqua; ne precipita nitrato basico di cerio, e nel liquido rimangono il didimio ed il lantano con tenui quantità di cerio. Si svapora di nuovo a secco la parte liquida, si ridisciogliе nell'acqua il residuo dell'evaporazione e si precipita con acido ossalico. Dagli ossalati, per calcinazione, si ottiene un misto degli ossidi di didimio e di lantano pur sempre accompagnati da tenue quantità di cerio. Si ripigliano gli ossidi con acido nitrico diluitissimo, che discioglie il didimio ed il lantano, e lascia indisciolto l'ossido di cerio con traccie di didimio.

Per disgiungere poi il didimio dal lantano si può procedere come fu indicato in DIDIMIO (*chim. gen.*), ma la perfetta e compiuta separazione dei due metalli è difficilissima, specialmente quella del didimio da qualche lieve quantità di lantano, come fu riconfermato da Zschiesche.

Separazione del didimio dagli alcali e dalle terre alcaline. — Si adopera l'acido ossalico ogniqualvolta non vi esista taluno degli ossidi alcalino-terrosi capaci di formare un ossalato insolubile. Devesi aver cura di non eccedere coll'acido ossalico, acciò pel concorso degli alcali non piglino nascimento degli ossalati doppii insolubili.

Digitized by Google

Qualora poi, per la ragione accennata, non si potesse far uso dell'acido ossalico, si adopera l'ammoniaca caustica, che non contenga punto di acido carbonico, e si procede cautamente, di guisa che il liquido sia preservato dal libero affluire dell'aria ad evitare che l'ammoniaca si trasformi parzialmente in carbonato.

Separazione dalla glucina e dall'allumina. — Si usa l'acido ossalico, che precipita l'ossido di didimio e non le due terre.

Separazione del didimio dagli altri ossidi metallici. — Il solfato di soda o quello di potassa giovano a quest'uopo, inducendo il didimio a deporsi in doppio solfato insolubile. Pel rimanente si può seguire la via che fu indicata per la separazione del cerio dai medesimi metalli.

DIDRIMITE (sin. *Didimite*) (*chim. min.*). — È una varietà di mica, del genere delle nacriti, che costituisce una specie di roccia schistosa nello Zillerthal (Tirolo). È bianco-grigiastra, con lucentezza madreperlacea; al cannello fonde in smalto bianco, emettendo viva luce. Gli acidi ne separano del carbonato di calce.

Analisi di Schafhäutl.

Silice	40,69
Allumina	18,15
Sesquiossido di ferro	5,25
Potassa	11,16
Soda	1,23
Acqua	0,60
Calce carbonata	22,74

DIETOSSALICO ACIDO, $C^6H^{10}O^3$ (*chim. gen.*). — Quando nella molecola dell'acido ossalico $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$ si sostituisce un atomo d'ossigeno unito al carbonio, con un atomo d'idrogeno e un radicale alcolico C^nH^{2n+1}, o con due radicali alcolici C^nH^{2n+1}, si genera una serie di acidi biatomici e monobasici omologhi all'acido lattico:

$$\underbrace{\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}}_{\text{acido ossalico}}\quad \underbrace{\begin{matrix}C.CH^3HOH\\|\\COOH\end{matrix}}_{\text{ac. lattico}}\quad \underbrace{\begin{matrix}C.(CH^3)^2OH\\|\\COOH\end{matrix}}_{\text{ac. dimetossalico}}\quad \underbrace{\begin{matrix}C(C^2H^5)^2OH\\|\\COOH\end{matrix}}_{\text{acido dietossalico.}}\quad \text{ecc.}$$

Franckland e Duppa pei primi effettuarono questa sostituzione col trattare l'ossalato etilico, metilico o amilico con zincoetile, zincometile, ecc.

In generale questi acidi per ossidazione forniscono un acetone. Così, per es., l'acido dimetossalico dà l'acetone ordinario, l'acido etometossalico fornisce l'acetone metiletilico.

Si conoscono tre acidi isomeri della composizione $C^6H^{12}O^3$; le formole seguenti spiegano tale isomeria:

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^2-CH<^{CH^3}_{CH^3}\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{ac. leucico (ossicaproico)}}\qquad \underbrace{\begin{matrix}CH^2OH\\|\\C^4H^8\\|\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{acido paraleucico}}\qquad \underbrace{\begin{matrix}H^5C^2\ C^2H^5\\\vee\\C.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{ac. dietossalico (ac. isoleucico).}}$$

Di questi tre acidi, il vero normale corrispondente al glicole primario $\begin{matrix}CH^2OH\\|\\C^4H^8\\|\\CH^2OH\end{matrix}$, sarebbe l'acido paraleucico ottenuto da Lippmann per l'azione dell'ossicloruro di carbonio sull'amilene. Esso sta all'acido leucico come l'acido paralattico (*sarcolattico*) sta all'acido lattico di fermentazione (1).

L'acido dietossalico è preparato scomponendo il dietossalato etilico con idrato di bario e trattando il sale di bario ottenuto con acido solforico diluito.

È solido, untuoso al tatto come l'acido stearico, fusibile a 74°,5 (Franckland) e lentamente sublima

(1) Numerose sono le isomerie degli ossiacidi grassi $C^nH^{2n}O^3$. Questi acidi si possono, riguardo alla loro costituzione chimica, dividere in quattro gruppi.

1° *Gruppo. Ossiacidi normali*, che forniscono per ossidazione l'acido bibasico corrispondente e per riduzione danno un acido grasso normale. Essi contengono l'ossidrile alcolico combinato con CH^2, cioè $CH^2.OH$, il quale alla sua volta è unito con un carburo etilenico C^nH^{2n} normale. Ad esempio, l'acido sarcolattico $\begin{matrix}CH^2OH\\|\\CH^2\\|\\CO.OH.\end{matrix}$

2° *Gruppo. Isoossiacidi*, i quali forniscono per ossidazione l'acido bibasico corrispondente, e danno per riduzione un isoacido. Contengono il gruppo alcolico $CH^2.OH$ unito ad un carburo etilenico non normale.

3° *Paraossiacidi*. In questi l'ossidrile alcolico è combinato con CH, cioè allo stato di CH.OH. Per ossidazione dovrebbero dare un acido acetonico; come es. abbiamo l'acido *amilidrossalico* (vedi più addietro) e l'acido lattico ordinario $= \begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH.\end{matrix}$

4° *Ossiacidi*, che contengono l'ossidrile alcolico unito con C, cioè C OH, e che per ossidazione forniscono un acetone, anidride carbonica ed acqua. A questa classe appartengono gli acidi ottenuti da Franckland, come, ad esempio, l'acido *dietossalico*, *etometossalico*, ecc. (I. G.).

Digitized by Google

alla stessa temperatura. Solubile in alcole ed etere ed in 2,85 p. d'acqua a 17°. Scaccia l'acido carbonico dai carbonati. Per ispontanea evaporazione della soluzione acquosa cristallizza in piccoli aghi prismatici; ma aggiungendo alla soluzione una piccola quantità di acido solforico diluito, si depone in bei prismi appartenenti al sistema anortico, secondo le determinazioni di Hallows Miller. Similmente cristallizzato ottiensi dal dietossalato di metile.

L'acido dietossalico trattato con bicromato di potassio e acido solforico si trasforma in *anidride carbonica* e *propione* o *dietilacetone* (Chapman e Smith 1867):

$$\begin{array}{l} C.(C^2H^5)^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + O = H^2O + CO^2 = \underbrace{(C^2H^5)^2CO}_{\text{propione.}}$$

il quale per ossidazione più avanzata genera gli acidi acetico e propionico

$$\underbrace{C^2H^5.CO.C^2H^5}_{\text{propione.}} + O^3 = C^3H^6O^2 + C^2H^4O^2.$$

Secondo Geuther e Wackenroder, per l'azione del percloruro di fosforo l'acido dietossalico fornisce dell'acido cloridrico, ossicloruro di fosforo e probabilmente il cloruro $C^6H^{11}O^3.Cl$, che coll'acqua rigenera l'acido dietossalico. Nella stessa reazione pare che si formi anche l'acido etilcrotonico, fusibile a 41°,5, ottenuto anche dal dietossalato etilico.

L'acido dietossalico $\begin{array}{l} C(C^2H^5)^2OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$ è monobasico e forma varii sali; i seguenti furono analizzati:

Dietossalato d'ammonio. — Cristallizza in grandi lamine incolore.

Dietossalato di argento. — Preparato facendo bollire una soluzione acquosa dell'acido con un eccesso di carbonato d'argento. Cristallizza in aghi brillanti; contiene 1 a 2 molecole d'acqua di cristallizzazione, che non perde a 100°. Se preparato coll'acido proveniente dal dietossalato di metile, allora cristallizza in aghi setacei, anidri secondo Franckland, e contenenti 1 mol. d'acqua di cristallizzazione secondo Geuther.

Dietossalato di bario, $(C^6H^{11}O^3)^2Ba$ (a 100°). — Ottenuto saponificando l'etere etildietossalico con barita. È cristallizzato.

Dietossalato di rame. — Ottenuto dal dietossalato baritico con solfato di rame, filtrando ed evaporando. Non cristallizza, ma dà una massa gommosa, polverizzabile.

Dietossalato di zinco. — È in forma di aghi bianchi, solubile in 291 p. d'acqua a 16° (Franckland). Insolubile nell'alcole. Non perde acqua nè a 100° nè a 125°. Fu dalla comparazione di questi sali con quelli dell'acido leucico, studiati da Waage e Thudicum, che si stabilì da Geuther la non identità degli acidi dietossalico e leucico (*vedi* LEUCICO ACIDO).

Dietossalato etilico, $\begin{array}{l} C(C^2H^5)^2OH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}$: — Si prepara ponendo a reagire zincoetile con ossalato etilico a volumi uguali e procurando di mantenere la temperatura fra 60-70°; se s'inalza troppo, si sviluppano grandi quantità di etilene e idruro d'etile per iscomposizione dell'etile:

$$\begin{array}{l} C^2H^5 \\ | \\ C^2H^5 \end{array} = C^2H^5.H + C^2H^4.$$

A reazione avanzata si può riscaldare fino a 100°. Per successive distillazioni si separa la parte che bolle a 175°.

La reazione avviene secondo le equazioni seguenti (1):

$$1^a \quad \begin{array}{l} COOEt \\ | \\ COOEt \end{array} + 2(Et^2Zn) = \underbrace{\begin{array}{l} CEt^2(OZnEt) \\ | \\ COOEt \end{array}}_{\substack{\text{dietossalato} \\ \text{etilico} \\ \text{zincomonoetilico}}} + \underbrace{ZnEtOEt}_{\substack{\text{zincoetile-} \\ \text{etilato.}}}$$

$$2^a \quad \begin{array}{l} CEt^2(OZnEt) \\ | \\ COOEt \end{array} + 2H^2O = \begin{array}{l} CEt^2OH \\ | \\ COOEt \end{array} + ZnH^2O^2 + EtH.$$

Il descritto metodo fornisce poco prodotto e richiede la preparazione di grande quantità di zincoetile, per cui Franckland e Duppa in seguito consigliarono il seguente processo: 600 grammi di una miscela di 1 mol. di ossalato etilico e 2 d'ioduro di etile sono posti a reagire con una grande quantità di zinco granulato, in modo che questo sorpassi la superficie del liquido. Si mantiene il tutto a 30° ed in comunicazione con un refrigerante di Liebig. Dopo 12 a 24 ore comincia un'energica reazione, che dev'essere frenata abbassando la temperatura.

Si considera completa la reazione quando, dopo 12 a 18 ore, il liquido ha assunto la consistenza del miele e si solidifica in una massa più o meno cristallina. Si mescola con tre volumi di acqua e si agita; si distilla per separare l'ossalato e l'ossido zincico. Si separa poi il dietossalato per distillazione frazionata. Equazioni analoghe a quelle date più sopra spiegano la reazione, colla differenza che in quest'ultimo metodo si forma anche dell'ioduro di zinco (vedi *Diamilossalico acido*).

In questo modo Franckland e Duppa da 600 p. della miscela di ossalato con iodoro etilico ottennero 85 gr. di puro dietossalato etilico.

(1) Etile = Et; amile = Am, ecc.

Digitized by Google

Il dietossalato d'etile è un liquido oleoso, incoloro, trasparente, di odore etereo e di sapore acre. È insolubile nell'acqua, non si scioglie nell'alcole e nell'etere. Bolle a 175° ed ha un peso specifico di 0,9613 a 18°,7. La sua densità di vapore fu trovata = 5,241 a 5,23 (calcolata, 5,528).

L'etere dietossalico trattato col protocloruro di fosforo perde una molecola d'acqua e fornisce l'acido etilcrotonico $C^6H^{10}O^2$, fusibile a 39°,5 (Franckland), che sembra identico coll'acido fusibile a 41°,5 ottenuto da Geuther e Wackenroder per l'azione dell'acido cloridrico o percloruro di fosforo sull'acido dietossalico; si forma nel modo indicato dalla seguente equazione:

$$\underbrace{\begin{array}{c} H^3C-H^2C\ CH^2-CH^3 \\ \vee \\ C.OH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{dietossalato d'etile}} - H^2O = \underbrace{\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ C=CH-CH^3 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{etilcrotonato d'etile.}}$$

L'anidride fosforica agisce egualmente.

Secondo Geuther e Wackenroder, riscaldando a 100° l'etere dietossalico con acido cloridrico concentrato, si forma solo acido dietossalico e cloruro di etile; ma a 130-140° si formano due altri composti, l'uno $C^5H^{10}O$, bollente a 101° e sembra propione, l'altro $C^6H^{10}O^2$, fusibile a 41°,5, che probabilmente è acido etilcrotonico.

Dietossalato di etile e di zincomonoetile, $\begin{array}{l} CEt^2(OZnEt) \\ | \\ CO.OEt. \end{array}$ — Si forma per l'azione del zincoetile sul dietossalato etilico; contemporaneamente si ha sviluppo di molto idruro di etile:

$$\begin{array}{c} CEt^2OH \\ | \\ CO.OEt \end{array} + ZnEt^2 = \begin{array}{c} CEt^2(OZnEt) \\ | \\ CO.OEt \end{array} + EtH.$$

È viscoso, solubile nell'etere, incristallizzabile. Assorbe l'ossigeno con rapidità. In presenza dell'acqua si scompone in dietossalato di etile, idruro di etile e idrato zincico, secondo l'equazione (2ª) riportata più sopra. Si combina energicamente coll'iodo, una soluzione eterea del quale è scolorata istantaneamente producendo molto ioduro di etile:

$$2\left\{\begin{array}{c} CEt^2(OZnEt) \\ | \\ CO.OEt \end{array}\right. + I^4 = \underbrace{\begin{array}{c} CO.OEt \\ | \\ CEt^2O \\ | \\ CEt^2O \\ | \\ CO.OEt \end{array} > Zn'' + ZnI^2 + 2(EtI)}_{\text{dietossalato etilico zincico.}}$$

dietossalato etilico zincomonoetilico

Dietossalato di amile, $\begin{array}{l} CEt^2OH \\ | \\ CO.OAm \end{array}$. — Preparasi mettendo a digerire a 50-60° una miscela di ossalato amilico e ioduro etilico in proporzioni eguali, con un eccesso di zinco granulato. Dopo qualche tempo, trattando la massa con acqua e distillando, passa un liquido oleoso, che per rettificazione si separa in alcole amilico e dietossalato amilico. Si genera per due consecutive reazioni esprimibili con equazioni analoghe a quelle date più addietro per il diamilossalato etilico, preparato collo stesso metodo (vedi *Diamilossalico acido*).

È un liquido incoloro, trasparente, di odore aggradevole. Insolubile nell'acqua, ma solubile in tutte le proporzioni nell'alcole e nell'etere. Di peso specifico = 0,93227 a 13°. Bollente costantemente a 225°. Densità di vapore = 6,74 (calcolata, 6,97) (Franckland). È isomerico coll'etilamilidrossalato etilico; le seguenti formole danno ragione di tale isomeria:

$$\underbrace{\begin{array}{c} H^5C^2\ C^2H^5 \\ \vee \\ C.OH \\ | \\ CO.OC^5H^{11} \end{array}}_{\text{dietossalato amilico}} \qquad \underbrace{\begin{array}{c} C^5H^{11} \\ | \\ CH.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{etilamilidrossalato etilico.}}$$

Il primo cogli alcali si sdoppia in alcole amilico e acido dietossalico; il secondo fornisce alcole etilico e acido etilamilidrossalico $\begin{array}{l} CAmHOEt \\ | \\ CO.OH \end{array}$.

Dietossalato di metile, $\begin{array}{l} CEt^2OH \\ | \\ CO.OMe \end{array}$. — Per ottenerlo si opera analogamente che per il derivato etilico ed amilico. Si scalda a 50° una miscela di 2 molecole d'ioduro di etile con 1 mol. di ossalato metilico, in presenza di zinco granulato.

È un liquido mobile, incoloro, trasparente e di odore speciale, rassomigliante al dietossalato etilico,

Digitized by Google

Poco solubile nell'acqua, molto nell'acqua e nell'etere. Ha un peso specifico di 0,9896 a 16°,5. Distilla inalterato a 165°. Densità di vapore teorica 5,05, trovato 4,84 (Franckland). È isomero coll'etometossalato etilico e coll'etillattato etilico.

DIFENILE (*chim. gen.*). — Questo idrocarburo $\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$, che deve considerarsi come il radicale fenile, che noi supponiamo nel fenolo e nei suoi derivati, fu ottenuto isolato ed in condizione di purezza per la prima volta da R. Fittig, nel 1862, per l'azione del sodio sulla bromobenzina (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 361). Per prepararlo il Fittig consiglia di operare nel modo seguente (ivi, t. CXXXII, p. 202, 1864):

Si mischia bromo e benzina in una storta, che si congiunge ad un recipiente contenente acqua per condensare l'acido bromidrico che si svolge nella reazione. Sul principio, specialmente quando si versa il bromo nella benzina, è utile di circondare la storta di acqua fredda. Dopo alcune ore si toglie l'acqua che serviva a raffreddare, e si lasciano la storta e il recipiente per lungo tempo all'azione della luce solare diffusa. Alla luce solare diretta l'azione è resa più agevole, ma si ottiene meno di monobromobenzina, mentre si formano nel liquido e nelle pareti della storta lunghi aghi, che sono probabilmente il bromuro $C^6H^6Br^6$, scoperto da Mitscherlich, la cui formazione alla luce diffusa quasi non avviene. Nel modo indicato, anche impiegando un grande eccesso di benzina, non si riesce però a combinare tutto il bromo. Il miscuglio, abbandonato a se stesso per due mesi, non svolgeva più acido bromidrico, ma era tuttavia colorato dal bromo. In generale bisogna aspettare fino a che non si forma più sensibilmente acido bromidrico, per lo che sono necessarii, secondo la temperatura, da 8 a 14 giorni. Dopo ciò si distilla il contenuto della storta, si agita con una soluzione di soda sino a scoloramento, poi si lava con acqua, si separa la sostanza oleosa, si dissecca sul cloruro di calcio fuso e si rettifica. Se la benzina adoperata era pura, allora passa tutto prima di 160°; comunque sia, si sospende la distillazione a tal punto, e il distillato, che può considerarsi come un miscuglio di benzina e di monobromobenzina, senza ulteriore purificazione è messo in una storta con sodio tagliato in piccole laminette, ed è abbandonato per 24 ore in un bagno d'acqua fredda. Dopo ciò si distilla tutto sin che passa qualche cosa, ed infine con alcune rettificazioni si può separare la benzina dal difenile puro, il quale si solidifica subito. In questo metodo di preparazione bisogna curare che il miscuglio di benzina e monobromobenzina, prima del trattamento col sodio, sia completamente disseccato e privo di acido bromidrico, altrimenti la produzione del difenile verrebbe notevolmente diminuita.

La reazione precedente si esprime così:

$$2C^6H^5Br + 2Na = C^{12}H^{10} + 2NaBr.$$

Il difenile cristallizza dall'alcole in grosse lamine, completamente scolorite e splendenti. Nell'acqua, anche bollente, non si scioglie; nell'alcole e nell'etere a caldo si scioglie bene, a freddo meno. Il suo punto di fusione è stato trovato da Fittig a 70°,5 e da Griess a 70°. Alla distillazione passa, secondo Fittig, costantemente fra 239 e 240°.

Il difenile non si unisce all'idrogeno nascente svolto dall'amalgama di sodio; col bromo, col cloro e coll'acido nitrico dà prodotti di sostituzione; coll'acido solforico forma solfoacidi.

Il difenile, secondo Berthelot (*Jahresbericht*, 1867, p. 348), scaldato in tubi chiusi ad alta temperatura con 80 parti di acido iodidrico concentrato, si unisce all'idrogeno e fornisce quasi esclusivamente idruro di essile; con 20 parti di acido iodidrico si comporta diversamente e fornisce invece, per un lato, benzina (per $^2/_3$), e dall'altra parte (per $^1/_3$) idruro di propile e carbone, come viene indicato dalle due equazioni:

$$C^{12}H^{10} + 2HI = 2C^6H^6 + I^2$$
$$C^{12}H^{10} = 9C + C^3H^8 + H^2.$$

Secondo lo stesso Berthelot (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 262), facendo passare il difenile per un tubo rovente, si decompone in benzina e crisene, secondo l'equazione:

$$3C^{12}H^{10} = 3C^6H^6 + C^{18}H^{12} \text{ (1)}.$$

Il difenile non si forma solamente per l'azione del sodio sulla bromobenzina, ma prende origine in molte altre reazioni.

Già prima del lavoro di Fittig, List e Limpricht (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, XC, 209) avevano isolato dai prodotti della distillazione secca del benzoato ramico un composto, che è forse l'etere fenilico, il quale trattato coll'acido solforico aveva loro fornito un idrocarburo solido, che il Fittig nel 1863 dimostrava non essere altro che il difenile (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 328).

Anche l'idrogeno carbonato ottenuto da Pelletier e Walter (*Annales de Chimie et de Physique*, LXVII, 296) nella distillazione delle resine, e da loro chiamato metanaftalina, dev'essere considerato come identico al difenile; il punto di fusione era stato trovato dai chimici nominati a 70°, ed il punto di ebollizione a 325°. Puro identico al difenile sem-

(1) Questo idrocarburo, detto crisene da Berthelot, è forse identico al crisene recentemente descritto da Liebermann e contenuto nel catrame. (Paternò).

Digitized by Google

bra un idrocarburo ottenuto da Chancel (*Jahresbericht*, 1851, p. 433) come prodotto secondario della preparazione del benzofenone.

Inoltre il difenile è stato ottenuto:

Da A. H. Church (*Journal of the Chemical Society* [2], I, 79) per l'azione dell'amalgama di sodio sul cloruro di fenile.

Da P. Griess (*Phil. Trans.*, 1864 [3], 692, e *Jahresbericht*, 1864, p. 435) facendo bollire con alcole il *solfato di tetrazodifenile*, ossia di quella base ottenuta dallo stesso autore per l'azione dell'acido nitroso sul nitrato di benzidina (solfato di diazobenzidina); la reazione può esprimersi nel modo seguente:

$$\underbrace{2C^{12}H^6Az^4,3SH^2O^4}_{\text{solfato di tetrazodifenile}} + \underbrace{4C^2H^6O}_{\text{alcole}} = \underbrace{2C^{12}H^{10}}_{\text{difenile}} + \underbrace{C^2H^4O}_{\text{aldeide.}} + 3SH^2O^4 + 8Az$$

Secondo il medesimo autore, quando si distilla il nitrato di diazobenzina con potassa alcolica (*Jahresbericht*, 1866, p. 448) passa prima, insieme coll'alcole, della benzina e dell'aldeide, e poi distillando col vapore d'acqua viene trasportato del difenile identico in tutte le sue proprietà a quello descritto da Fittig, e la cui formazione egli rappresenta colla equazione:

$$2C^6H^4Az^2 + C^2H^6O = C^{12}H^{10} + C^2H^4O + Az^2.$$

Berthelot (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 252) ha pure ottenuto il difenile facendo passare per un tubo di porcellana arroventato dei vapori di benzina; Robert Broenner lo ha ottenuto nel residuo della rettificazione della benzina preparata distillando l'acido benzoico colla calce (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 50).

Infine recentemente Fr. Pfankuch lo ritrasse dalla distillazione del fenato con formiato potassico (*Journal für practische Chemie*, IV, p. 35, e *Gazzetta chimica*, I, p. 551), oppure del fenato con ossalato potassico (ivi). La prima di queste reazioni può esprimersi coll'equazione:

$$\underbrace{2C^6H^5OK}_{\text{fenato potassico}} + \underbrace{2HCO^2K}_{\text{formiato}} = \underbrace{\begin{matrix}C^6H^5\\|\\C^6H^5\end{matrix}}_{\text{difenile}} + \underbrace{2CO^3K^2}_{\text{carbonato potassico.}} + H^2$$

La seconda coll'altra:

$$\underbrace{\begin{matrix}COOK\\|\\COOK\end{matrix}}_{\text{ossalato potassico}} + \underbrace{\begin{matrix}C^6H^5.OK\\C^6H^5.OK\end{matrix}}_{\text{fenato potassico}} + \underbrace{\begin{matrix}C^6H^5\\|\\C^6H^5\end{matrix}}_{\text{difenile}} + \underbrace{2CO^3K^2}_{\text{carbonato potassico.}}$$

Passeremo ora ad esaminare i derivati di questo idrocarburo.

Difenile bibromurato. — Fittig ha ottenuto questo composto per l'azione del bromo sul difenile (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 204). Il bromo agisce molto energicamente sul difenile; per mitigare la reazione si fa agire un eccesso di bromo sul difenile posto sotto l'acqua; la massa solida che ne risulta, lavata con soluzione di soda per togliere l'eccesso del bromo, e cristallizzata dalla benzina bollente, costituisce il dibromodifenile, $C^{12}H^8Br^2$, puro.

Questo composto cristallizza dalla benzina in prismi scoloriti di mediocre grossezza ed aggruppati concentricamente, i quali sono dotati di una magnifica lucentezza e rifrangono fortemente la luce. È insolubile nell'acqua e nell'alcole freddo; si scioglie poco nell'alcole bollente e si scioglie bene nella benzina. Si fonde a 164° in un liquido limpido come l'acqua, che può essere raffreddato sotto 150° senza risolidificarsi. A più alta temperatura distilla senza scomposizione. Una soluzione di dibromodifenile nella benzina non è attaccata per ebollizione dal sodio; il dibromodifenile puro, distillato sul sodio metallico, si carbonizza in parte, ma passa nella maggior quantità inalterato.

Lo stesso composto bibromurato è stato ottenuto da P. Griess (*Jahresbericht*, 1864, p. 436, e 1866, p. 463) bollendo con alcole il perbromuro della diazobenzidina (*tetrazodifenile* di Griess), il quale si scompone come è indicato dalla seguente equazione:

$$\underbrace{C^{12}H^6Az^4,2HBr,Br^4}_{\text{perbromuro di diazobenzidina}} = \underbrace{C^{12}H^8Br^2}_{\text{dibromodifenile.}} + Az^4 + Br^4$$

Diclorodifenile. — Ottenuto da Griess distillando il cloroplatinato di diazobenzidina con 4 a 6 volte di carbonato sodico:

$$\underbrace{C^{12}H^6Az^4,2HCl,PtCl^4}_{\text{cloroplatinato di diazobenzidina}} = \underbrace{C^{12}H^8Cl^2}_{\text{biclorodifenile.}} + Cl^4 + Pt + Az^4$$

È una sostanza solida, che cristallizza in prismi bianchi, che si fondono a 148° e sono volatili senza scomposizione. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole anche bollente, e si scioglie facilmente nell'etere (*Jahresbericht*, 1866, p. 463).

Dinitrodifenile, $C^{12}H^8(AzO^2)^2$. — È stato preparato da Fittig per l'azione dell'acido nitrico fumante sul difenile (*Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXIV, 276). Gettando il difenile nell'acido nitrico fumante, si colora in bruno e si scioglie con reazione energica, e dopo un certo tempo si rapprende il tutto in

Digitized by Google

una poltiglia cristallina densa del nuovo composto. Per purificarlo si filtra sull'amianto, si lava con acqua, e si fa bollire con piccole quantità di alcole fino a che questo continua a colorarsi. Il residuo perfettamente bianco che così si ottiene si fa cristallizzare più volte dall'alcole, avendo cura però che rimanga sempre una piccola parte indisciolta; dopo solamente cinque o sei di tali cristallizzazioni si ha il prodotto completamente puro e privo di altri prodotti più nitrati che si formano completamente e che si sciolgono meno nell'alcole. Il dinitrodifenile puro cristallizza dall'alcole in lunghi aghi e sottili, completamente scoloriti, che si fondono a 213° e si risolidificano nuovamente alla medesima temperatura. Per un riscaldamento più forte si scompongono con separazione di carbone. Il dinitrodifenile è completamente insolubile nell'acqua; nell'alcole freddo si scioglie anche poco; nell'alcole bollente si scioglie più abbondantemente, però sono sempre necessarie grandi quantità di alcole per farne cristallizzare piccole quantità. Questo composto per riduzione fornisce due basi, l'*ammidenitrodifenile* $C^{12}H^8(AzH^2)(AzO^2)$, e la *biammidedifenile* $C^{12}H^8(AzH^2)^2$, delle quali l'ultima è identica alla *benzidina* scoperta da Zinin.

Isodinitrodifenile. — Nell'azione dell'acido nitrico sul difenile insieme col composto precedente se ne forma un altro della medesima composizione, ed isomero con esso, al quale Fittig ha dato il nome di isodinitrodifenile. Tale composto rimane nelle acque madri da cui si separa il difenile binitrato; loro aggiungendo dell'acqua, ne precipita una massa solida più o meno molle, che trattata coll'alcole si può separare in due prodotti, di cui uno liquido, che è nitrobenzina, e l'altro solido e cristallizzato, che è il nuovo corpo. Quest'ultimo, purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcole, si presenta in lunghi cristalli, splendenti, duri e fragili, insolubili nell'acqua e molto solubili nell'alcole. Il punto di fusione dell'isodinitrodifenile è collocato a 93°,5; quando è fuso può raffreddarsi fino a 60° senza che si risolidifichi. Per le azioni riducenti fornisce anch'esso due basi, le quali però sono solamente isomere con quelle che si ottengono dal dinitrodifenile fusibile a 213°.

Tetranitrodifenile, $C^{12}H^6(AzO^2)^4$. — Questo composto è stato recentemente ottenuto da Sima M. Losanisch (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, 1871, p. 404, e *Gazz. chim. ital.*, t. I, p. 359). Per prepararlo si può sciogliere il dinitrodifenile ancora una volta nell'acido nitrico fumante e freddo; aggiungendo acqua ne precipita il nuovo composto nella forma di una massa bianca giallastra, completamente amorfa. Si può ancora preparare direttamente col difenile, sciogliendolo in un miscuglio di volumi eguali di acido solforico concentrato e acido nitrico fumante, e precipitando quindi con acqua.

Il tetranitrodifenile è un poco solubile nell'alcole, ancora più solubile nell'etere; però, per quanto si siano variati i solventi, è stato impossibile di averlo cristallizzato. Si ottiene sempre una massa amorfa, friabile, fusibile a 140°.

Gli agenti riduttori, sia solfuro ammonico, sia stagno ed acido cloridrico, lo attaccano energicamente, e sembrano fornire due composti basici diversi, di cui l'uno è probabilmente il *diammidedinitrodifenile* $C^{12}H^6(AzH^2)^2(AzO^2)^2$, l'altro il *tetrammidedifenile* $C^{12}H^6(AzH^2)^4$.

Dibromodinitrodifenile, $C^{12}H^6(AzO^2)^2Br^2$. — Questo composto è stato preparato da Fittig (*Ann. Chem. Pharm.*, CXXXII, 206) sciogliendo il dibromodifenile nell'acido nitrico fumante, ad un leggiero calore; lavando con acqua la massa cristallina che si ottiene pel raffreddamento, e cristallizzando dalla benzina.

Il dibromodinitrodifenile è completamente insolubile nell'acqua; pochissimo solubile nell'alcole anche bollente, si scioglie però bene nella benzina, dalla quale cristallizza in magnifici e lunghi aghi debolmente giallastri.

Diammidedifenile o benzidina, $C^{12}H^8(AzH^2)^2$. — Fittig per la riduzione del binitrodifenile fusibile a 213° ha ottenuto un composto biammidato, che riconobbe come identico alla benzidina, ricavato precedentemente da Zinin per la riduzione dell'azobenzina e dell'ossiazobenzina.

Per preparare la benzidina dal dinitrodifenile, si tratta a caldo la soluzione alcolica di questo composto con una corrente d'idrogeno solforato, e si svapora a secchezza; il residuo si scioglie nell'acido cloridrico diluito e si aggiunge alla soluzione acido solforico diluito; si precipita così il solfato di benzidina, il quale, scomposto per l'ebollizione coll'ammoniaca, lascia deporre pel raffreddamento la benzidina, che si purifica precipitandola nuovamente con acido solforico dalla sua soluzione acquosa, ritrattando il precipitato con ammoniaca e cristallizzando finalmente la base libera dall'acqua (R. Fittig, *Annalen Chem. Pharm.*, CXXIV, p. 280).

Dall'azobenzina si ottiene la benzidina trattandone con idrogeno solforato a caldo la soluzione fatta nell'alcole ammoniacale; quest'ultima è colorata in arancio, ma per l'azione dell'idrogeno solforato si scolora, diventa gialla, poi bruna, e depone molto solfo polverulento, ed infine si chiarifica nuovamente. Il liquido bollente, separato per filtrazione dal solfo, depone pel raffreddamento la benzidina cristallizzata, la quale si purifica sciogliendola nell'alcole bollente ed aggiungendo acido solforico sino a che non ne precipita più nulla; il precipitato di solfato è lavato con alcole e quindi scomposto con ammoniaca (Zinin, *Journal für praktische Chemie*, t. XXXVI, p. 73).

Digitized by Google

Si ottiene anche la benzidina trattando coll'acido solforoso una soluzione alcolica di azobenzina o di ossiazobenzina; in tal caso ne precipita direttamente il solfato della base (Zinin).

Si ottiene pure della benzidina insieme con un corpo resinoso trattando, in tubi chiusi a 100-115°, azossibenzina con acido cloridrico concentrato (Zinin), oppure con acido iodidrico (Sendzink).

La benzidina è inodora; è poco solubile nell'acqua fredda, ma si scioglie abbondantemente nell'acqua calda; è molto solubile nell'alcole e nell'etere; le sue soluzioni hanno un sapore acre ed alcalino. Si fonde a 118° (Fittig) e si sublima scomponendosi parzialmente per un riscaldamento più forte. La benzidina forma sali ben definiti, per la maggior parte ben cristallizzati.

Il *cloridrato di benzidina*, $C^{12}H^{12}Az^2.2HCl$, forma delle fogliuzze rombiche, sottili e brillanti, ed è molto solubile nell'acqua e nell'alcole, e quasi insolubile nell'etere.

Il *cloroplatinato*, $C^{12}H^{12}Az^2.2HCl.PtCl^4$, è giallo e cristallino, poco solubile nell'acqua, quasi insolubile nell'alcole e nell'etere, e si ottiene aggiungendo cloruro platinico alla soluzione acquosa od alcolica del cloridrato; si scompone per l'ebollizione coll'acqua e coll'alcole (Zinin, Fittig).

Il *solfato*, $C^{12}H^{12}Az^2.H^2SO^4$, è quasi insolubile nell'acqua bollente e nell'alcole; e si ottiene allo stato di una polvere bianca aggiungendo acido solforico alle soluzioni di benzidina; se le soluzioni sono molto diluite, allora ha uno splendore argentino e si compone di piccole scaglie microscopiche.

L'*ossalato*, $C^{12}H^{12}Az^2.C^2H^2O^4$, è un sale bianco, cristallizzato in aghi setacei e radiati, pochissimo solubili nell'alcole e nell'acqua.

Il *fosfato* è quasi insolubile nell'acqua. Il *nitrato* cristallizza in fogliette rettangolari solubili; il *tartrato* forma laminette molto simili a quelle della base libera, ma è più solubile nell'acqua. Infine la benzidina forma un *sale doppio col cloruro mercurico*, solubile nell'acqua e nell'alcole.

La benzidina, secondo A. W. Hoffmann (*Jahresbericht*, 1863, p. 415), ossidata col bicromato potassico e l'acido solforico fornisce chinone per la seguente equazione:

$$C^{12}H^{12}Az^2 + H^2O + O^3 = 2C^6H^4O^2 + 2AzH^3.$$

Trattata coll'acido nitrico dà, secondo Noble (*Ann. Chem. Pharm.*, XCVIII, 253), azobenzidina.

Dibromodiammidedifenile o *dibromobenzidina*, $C^{12}H^{10}Br^2Az^2$. — Nello stesso modo che il binitrodifenile fornisce la benzidina per riduzione, il bibromobinitrodifenile dà un composto diammidico corrispondente, che deve considerarsi come la dibromobenzidina.

Per ottenere questa base deve trattarsi il nitrobromocomposto accennato con istagno e acido cloridrico, e far bollire per molto tempo sino a completa soluzione; diluendo quindi con acqua e filtrando si depongono dopo un certo tempo gruppi cristallini, che sono un composto del cloridrato della base con cloruro di stagno. Questo sale, sciolto nell'acido cloridrico diluito e trattato a caldo con acido cloridrico concentrato, ingenera un deposito aghiforme del cloridrato puro. La base libera si ottiene nel modo migliore scaldando il composto stannico a caldo con ammoniaca diluita; si separa nello stato di un olio giallastro, che si rapprende pel raffreddamento in una massa amorfa. Per la soluzione nell'alcole si separa dall'ossido stannoso, che precipita insieme ad essa; la soluzione alcolica che si ottiene è in principio scolorata, ma si colora subito in bruno e lascia deporre dopo un certo tempo la base nella forma di cristalli colorati.

La dibromobenzidina è insolubile nell'acqua; si fonde a 89° e si scompone ad una temperatura più alta, svolgendo acido bromidrico e carbonizzandosi. È una base debole; in un eccesso di acido cloridrico diluito si scioglie a caldo, e pel raffreddamento si separa nuovamente in gran parte inalterata. Il cloridrato puro si ottiene sciogliendo la base nell'acido cloridrico diluito e caldo, e versandovi un eccesso di acido cloridrico concentrato; allora si presenta in piccoli prismi scoloriti, che si scompongono parzialmente per la soluzione nell'acqua.

La soluzione del cloridrato di dibromobenzidina dà col cloruro platinico un precipitato bruno voluminoso (Fittig, *Ann. Chem. Pharm.*, CXXXII, 209). Werigo per l'azione del bromo sull'azobenzina ottenne per addizione diretta un derivato della stessa formola del precedente, e che considera come dibromobenzidina, ma che deve però considerarsi come un composto analogo all'idroazobenzina (*Jahresber.*, 1865, 520).

Dietildiammidedifenile, $C^{12}H^{10}Az^2(C^2H^5)^2$. — Scaldando per due ore a bagno maria in tubi chiusi della benzidina in soluzione alcolica con ioduro di etile, si ottiene un iodidrato cristallino della formola $C^{12}H^{10}Az^2(C^2H^5)^2.2HI$; la soluzione di questo sale precipita coll'ammoniaca la *dietilbenzidina* nella forma di una sostanza solida, che si fonde a 65°. Questa base forma sali ben cristallizzati; il cloroplatinato ha la formola $C^{12}H^{10}Az^2(C^2H^5)^2.2HCl.PtCl^4$, ed è poco solubile nell'acqua.

Tetraetildiammidedifenile, $C^{12}H^8Az^2(C^2H^5)^4$. — L'iodidrato di questa base si ottiene trattando con ioduro di etile la base bietilata, e cristallizza in grosse tavole quadrate. La base libera si fonde a 85° e si risolidifica a 80°.

L'ioduro di etile attacca difficilmente la tetraetilbenzidina; però coll'ioduro di metile, dopo poche ore di digestione, si ottengono de' bei cristalli d'*ioduro di dimetiltetraetilammonio*. Questo sale è pochis-

simo solubile nell'alcole assoluto, si scioglie bene nell'acqua, da cui cristallizza in lunghi aghi; la sua soluzione non è precipitata dall'ammoniaca, ma produce coll'ossido di argento un liquido molto alcalino, con tutte le proprietà di un'ammoniobase completamente sostituita; la quale non è attaccata nè dall'ioduro di etile, nè da quello di metile, e dà cogli acidi dei sali magnificamente cristallizzati: il cloroplatinato cristallizza in aghi dalla soluzione cloridrica calda ed è poco solubile nell'acqua (P. W. Hoffmann, *Jahresbericht*, 1860, p. 354).

Anche Borodine (*Jahresbericht*, 1860, p. 355) ha esaminato l'azione dell'ioduro di etile sulla benzidina.

Diazoderivati del diammidedifenile.

Il *nitrato di diazodifenile* (*tetrazodifenile*, secondo Griess) si ottiene trattando una soluzione acquosa di nitrato di benzidina con acido nitroso, filtrando per separare una sostanza resinosa bruna che contemporaneamente si forma, e precipitando il liquido filtrato con alcole ed etere. Si presenta in aghi bianchi giallastri; è solubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole ed insolubile nell'etere; pel riscaldamento detona leggermente; la sua formola è $C^{12}H^6Az^4.2AzHO^3$.

Il *cloroplatinato di diazobenzidina* o *diazodifenile*, come vuolsi dire, forma laminette gialle e dà diclorodifenile pel riscaldamento col carbonato di sodio; trattato col bromo fornisce un perbromuro $C^{12}H^6Az^4.2HBr.Br^4$ in cristalli rossi, che per l'ebollizione con alcole danno dibromodifenile.

Il *solfato di diazobenzidina*, $2C^{12}H^6Az^4.3SH^2O^4$, cristallizza in aghi bianchi solubili nell'acqua ed insolubili nell'alcole concentrato e nell'etere; bollito coll'alcole e coll'acqua si scompone e dà difenile nel primo caso, nel secondo alcole difenilico.

Mischiando una soluzione aquosa di nitrato di diazobenzidina con anilina, si ottiene una massa gialla, che fornisce per la cristallizzazione dall'alcole e dall'etere la *diazodifenilbenzidina*, $C^{12}H^6Az^4.2C^6H^7Az$ in laminette.

Si forma la *diazobenzidinimmide* $C^{12}H^8Az^6$ per la seguente equazione:

$$C^{12}O^6Az^4.H^2Br^6 + 8AzH^3 = C^{12}H^8Az^6 + 6AzH^4Br,$$

facendo agire l'ammoniaca sul perbromuro della diazobenzidina; cristallizza dall'alcole e dall'etere in fogliuzze esplosive giallastre, e non si combina nè cogli acidi nè colle basi (P. Griess, *Jahresbericht*, 1862, p. 342; 1864, p. 435 e 436; 1866, p. 461 e seg.).

Alcole difenilico, $C^{12}H^8(OH)^2$. — Questo composto è stato ottenuto da Griess facendo bollire coll'acqua il nitrato od il solfato di diazobenzidina:

$$\underbrace{2C^{12}H^6Az^4.3H^2SO^4}_{\text{solfato di diazobenzidina}} + 4H^2O = \underbrace{2C^{12}H^{10}O^2}_{\text{alcole difenilico.}} + Az^2 + 3H^2SO^4$$

Purificato con ripetute soluzioni nell'etere e cristallizzazioni dall'alcole, forma aghi bianchi; è fusibile e volatile senza decomposizione; nell'acqua è poco solubile, nell'alcole e nell'etere si scioglie in ogni proporzione. Questo composto presenta la più grande analogia col fenolo; si combina colle basi; si scioglie senza alterarsi nella potassa e nell'ammoniaca, ed è riprecipitato dagli acidi da queste soluzioni. Coll'acido nitrico concentrato dà un prodotto di sostituzione giallo.

Secondo tutte le probabilità, questo composto è identico a quello ottenuto da Engelhardt e Latschinoff per mezzo dell'acido disolfodifenilico (vedi in seguito).

Cianodiammidedifenile o *cianobenzidina*,

$$C^{12}H^{12}Az^2.2CAz.$$

Questo composto è stato preparato da E. Wittenstein (*Deutsche Chem. Gesell.*, 1870, p. 723) saturando con cianogeno una soluzione alcolica di benzidina.

È una polvere amorfa colorata in rosso; è insolubile nell'acqua e pochissimo solubile nell'alcole, etere, benzina. Trattata cogli acidi dà benzidina e acido ossalico.

Ammidenitrofenile, $C^{12}H^8(AzO^2)(AzH^2)$. — Per ottenere questo composto si svapora a secco al bagno maria il prodotto della riduzione del dinitrodifenile, e si fa bollire il residuo con acqua fino a che questa non dia più precipitato con acido solforico. Dopo si separa la base dal solfo, sciogliendola nell'acido cloridrico bollente e riprecipitandola con acqua. La si ottiene così in fiocchi rossi, che all'apparenza esteriore presentano una certa somiglianza coll'idrato ferrico recentemente precipitato. Dopo avere filtrato e lavato con acqua, si scioglie la massa voluminosa, si aggiunge alla soluzione calda dell'acqua sino a che cominci ad intorbidarsi, e si lascia raffreddare. Allora la base si separa generalmente in forma di una polvere fina, che cristallizza, se si aggiunse molta acqua, in forma di fiocchi. Dopo avere ripetuto più volte questa operazione, si ricristallizza finalmente da poco alcole bollente. La base cristallizzata dall'alcole forma piccoli cristalli aghiformi colorati in rosso, che si fondono a circa 160° e si scompongono ad una più alta temperatura. Nell'acqua, tanto fredda che bollente, è presso che insolubile; nell'alcole, specialmente a caldo, è solubilissima, e questa soluzione ha un colorito rosso intenso.

Le proprietà basiche di questo composto sono deboli. Per l'ebollizione con acido cloridrico mediocremente concentrato si scioglie dando una soluzione

quasi scolorita; però già pel raffreddamento questa soluzione riprende il colorito rosso, e portata ad un dato stato di concentrazione lascia deporre pel raffreddamento di bel nuovo la base libera. La soluzione cloridrica non è precipitata dall'acido solforico diluito. Col cloruro platinico fornisce un precipitato giallo fioccoso, tanto poco stabile, che già si scompone sotto l'acqua alla temperatura ordinaria. Il precipitato secco può però disseccarsi a 100° senza che perda molto di peso; in questo stato ha fornito all'analisi 30,25 per 100 di platino, mentrecchè la formola $C^{12}H^{8}(AzO^{2})(AzH^{2})2HCl,PtCl^{4}$ richiede 31,4.

Il nitroammidedifenile trattato in soluzione alcolica bollente con solfuro ammonico e idrogeno solforato si trasforma lentamente ma completamente nel composto diammidico corrispondente (Fittig).

Acido difenildisolforico, $C^{12}H^{8}(SO^{3}H)^{2}$. — Questo acido si forma sciogliendo il difenile nell'acido solforico ordinario riscaldato. Pel raffreddamento il liquido colorato in bruniccio si rapprende in una poltiglia formata di piccoli aghi sottilissimi. Questo acido non può separarsi coi metodi ordinarii dall'acido solforico, perchè i suoi sali di calcio, bario e piombo sono anch'essi insolubili. Bisogna invece diluire il prodotto con molt'acqua e neutralizzare a caldo con carbonato potassico; allora pel raffreddamento si separeranno de' cristalli, che sono il sale potassico dell'acido, inquinato da un poco di solfato; si ottiene poi puro cristallizzandolo dall'acqua una o due volte ancora. Si ha in prismi lunghi completamente trasparenti; è difficilmente solubile nell'acqua fredda, facilmente nella calda, ed è insolubile nell'alcole. Subisce l'azione di un'alta temperatura senza alterarsi.

Questo sale alle volte, senza fare alcuna mutazione nel metodo di preparazione, assume una forma diversa dalla precedente, ed allora si presenta in grosse tavole splendenti, che sembra contengano due molecole di acqua, che perdono pel disseccamento alla temperatura di 100°. Questo sale, trasformato in sale di piombo, e poi nell'acido libero, fornì, per la neutralizzazione col carbonato potassico, il sale precedentemente descritto.

Il *difenildisolfato baritico* si ottiene dal sale potassico per la precipitazione col cloruro di bario. È un precipitato bianco cristallino, quasi tanto insolubile nell'acqua e negli acidi minerali che il solfato baritico.

Il *sale calcico* si ottiene come il corrispondente baritico. Aggiungendo cloruro calcico alla soluzione fredda del sale potassico, non si ha punto precipitato nemmeno dopo molto tempo. Però riscaldando si forma subito un precipitato cristallino pochissimo solubile nell'acqua, anche calda.

Il *sale di argento* cristallizza in piccole fogliuzze cristalline pel raffreddamento della soluzione satura calda del sale potassico cui si aggiunse nitrato argentico; è solubile nell'acqua fredda più del sale potassico, e perciò si purifica difficilmente.

Il *sale piombico* è un precipitato cristallino pesante, che si produce aggiungendo nitrato di piombo alla soluzione del nitrato potassico; è insolubile nell'acqua, ma solubile negli acidi.

Gli altri sali metallici sembra che siano più solubili del sale potassico nell'acqua; almeno la soluzione concentrata a freddo di quest'ultimo non precipita coi sali di ferro, zinco, cobalto, rame e mercurio.

L'*acido disolfodifenico* libero si ottiene scomponendo coll'idrogeno solforato il sale piombico sospeso nell'acqua. La sua soluzione acquosa si può svaporare senza scomposizione al bagno maria, sino allo stato di denso sciroppo, il quale poi in una campana, in presenza dell'acido solforico, si rapprende in cristalli prismatici scoloriti. Quest'acido si fonde a 72°,5, e può scaldarsi sino a 200° senza che annerisca o subisca la menoma alterazione; ad una più alta temperatura si carbonizza; è solubile nell'acqua in tutte le proporzioni; all'aria è deliquescente (Fittig).

Engelhardt e Latschinoff, dopo Fittig, hanno ripreso lo studio di quest'acido, e confermando molti fatti, ne descrivono però il sale potassico come cristallizzato in foglie doppie contenenti 2 e $^{1}/_{2}$ $H^{2}O$.

Inoltre Engelhardt e Latschinoff hanno trovato che l'acido difenildisolforico, fuso colla potassa, fornisce per la precipitazione con acido cloridrico un corpo bianco, probabilmente $C^{12}H^{8}(SO^{3}K)(OH)$, il quale per la distillazione dà il fenolo $C^{12}H^{8}(OH)^{2}$, di cui fu analizzato il composto dibenzoilico.

Inoltre l'acido difenildisolforico per la distillazione col cianuro potassico ed il successivo trattamento colla potassa fornisce un acido dicarbonico della formola $C^{12}H^{8}(CO^{2}H)^{2}$ (*Berichte der deutschen chemisch. Gesellschaft zu Berlin*, IV, 1871, p. 561).

Acido difenilmonosolforico, $C^{12}H^{9}(SO^{3}H)$. — Quest'acido si produce, secondo Engelhardt e Latschinoff, insieme col precedente scaldando il difenile coll'acido solforico; si separa dal difenildisolforico per mezzo del sale potassico, il quale è meno solubile nell'acqua e cristallizza prima. Tale sale potassico cristallizza con una molecola di acqua; la sua soluzione col cloruro di bario o il cloruro di calcio precipita i sali calcico o baritico che non contengono acqua di cristallizzazione. Riscaldando il difenilmonosolfato potassico, distilla del difenile e rimane difenildisolfato puro, come viene espresso dalla reazione seguente:

$$2C^{12}H^{9}.SO^{3}K = C^{12}H^{8}(SO^{3}K)^{2} + C^{12}H^{10}.$$

Acido tetrasolfodifenilenico ed acido trisolfodifenilenico. — Secondo Griess (*Jahresbericht*, 1865,

Digitized by Google

p. 435, e 1866, p. 462), scaldando il solfato di diazobenzidina con poco acido solforico, si formano due solfoacidi, che si separano mettendo a profitto l'ineguale solubilità dei loro sali baritici; uno di essi è stato chiamato tetrasolfodifenilenico, e si forma per l'equazione:

$$C^{12}H^6Az^4 + 4SH^2O^4 = C^{12}H^6.4SH^2O^4 + Az^4;$$

l'altro, trisolfofenilenico, si forma analogamente come espresso dalla equazione seguente:

$$C^{12}H^6Az^4 + 3SH^2O^4 = C^{12}H^6.3SH^2O^4 + Az^3.$$

Per ottenere questi acidi si opera nel modo seguente. Il prodotto bruno che risulta dall'azione dell'acido solforico sul solfato di diazobenzidina si diluisce con 30 volte il suo volume di acqua, si satura a caldo con carbonato baritico, si filtra per separare il solfato di bario, e la soluzione si svapora al bagno maria sino a secchezza. Trattando il residuo con acqua calda, si scioglie solo il difenilentrisolfato; dal difenilentetrasolfato che rimase indisciolto si ottiene pel trattamento con carbonato ammonico il sale ammoniacale corrispondente, il quale si purifica facilmente, perchè cristallizza bene ed è solubile nell'acqua e nell'alcole.

Questi due acidi possono ottenersi cristallizzati, e formano sali ben definiti.

DIFENILMETANE (*chim. gen.*). — È stato dato da Th. Zincke (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, IV, 1871, p. 299 e 509) questo nome ad un idrocarburo della formola $C^{13}H^{12}$, che si produce per l'azione dello zinco sopra un miscuglio di benzina e di cloruro di benzile. Si scalda questo miscuglio in tubi chiusi, sopra 100°, e poi si rettifica raccogliendo separatamente ciò che passa fra 260 e 263°. Questa porzione, che costituisce il monoidrocarburo, si solidifica dopo poco tempo; si purifica spremendone bene i cristalli.

Il difenilmetane si fonde a 24-25° in un liquido che distilla costantemente fra 261 e 262°, e che si rapprende nel recipiente in una massa cristallina formata da aghi prismatici; pel lento raffreddamento forma alle volte grosse tavole, che sembrano appartenere al sistema monoclino. È facilmente solubile nell'alcole, nell'etere, nel cloroformio, ecc., e si separa per lo svaporamento dei solventi sotto forma oleosa.

Il bromo agisce sul difenilmetane svolgendo acido bromidrico e formando prodotti di sostituzione; l'acido nitrico concentrato forma un nitroderivato cristallizzato. Questo idrocarburo è difficilmente ossidabile; però l'ossidazione avviene se si fa bollire per molto tempo con un miscuglio di 2 parti di bicromato potassico, 3 di acido solforico e 9 di acqua; in tal caso il prodotto che prende origine è il benzofenone.

Tanto quest'ultima trasformazione, quanto il suo modo di formazione, non lasciano dubbio che questo idrocarburo abbia la costituzione espressa dalla formola $C^6H^5 — CH^2 — C^6H^5$.

Probabilmente il difenilmetane è identico coll'idrocarburo ottenuto da Jena (*Ann. Chem. Pharm.*, 155, 86) per la distillazione secca del difenilacetato baritico con calce sodata.

DIFENINA (*chim. gen.*). — Vedi *Diammide-azobenzide*, vol. IV, p. 934.

DIFFLUANE, $C^6H^8Az^4O^5$ (Schlieper); $C^6H^{10}Az^6O^6$ (Laurent) (*chim. gen.*). — Prodotto che s'ingenera insieme coll'acido leucoturico ed un altro composto, allorchè si fa bollire l'acido allossanico, in soluzione acquosa, per un certo tempo; mentre succede uno sviluppo copioso di acido carbonico. Si concentra a sciloppo, con che si ottiene l'acido leucoturico in forma di polvere bianca; mentre il diffluane rimane disciolto. Si discioglie il liquido con acqua, si aggiunge dell'alcole e il diffluane precipita. Il terzo corpo rimane disciolto, perchè l'alcole acquoso è capace di sciogliere.

Si raccoglie su feltro il diffluane già precipitato, evitando il contatto dell'aria, si lava con alcole e con etere, e si secca nel vuoto con acido solforico.

È amorfo, e coll'aspetto di una polvere bianca, di sapore salino amarognolo, ed arrossa il tornasole. È molto solubile nell'acqua; stando all'aria cade in deliquescenza; non si scioglie nell'alcole. Scaldandolo a 100° si fonde; svolge vapori di acqua e di alcole tumefacendosi, e rimane di forma gommosa, trasparente, vitrea, che può ridursi in polvere bianca. Trattandolo coll'acido nitrico a caldo si decompone e dà nascimento ad allossano; colla potassa, a freddo, a poco a poco svolge ammoniaca e ingenera acido ossalico in abbondanza; fornisce precipitati bianchi col nitrato d'argento e l'acetato di piombo; il precipitato piombico si ridiscioglie in un'eccedenza dell'acetato; il precipitato argentico contiene 45,5 dell'ossido metallico, proporzione che non concorda colla formola assegnata da Schlieper al diffluane.

DIFFUSIONE (*fis. chim.*). — Si dice del *mescolarsi spontaneo dei fluidi diversi*; ovvero anche del *movimento molecolare per cui si mescolano*.

La diffusione si compie tra fluidi tanto messi direttamente in contatto, che separati da diaframmi colloidali o porosi. Diremo prima della diffusione dei gas, quindi dei liquidi, nelle condizioni mentovate che distingueremo coi nomi di *diffusione semplice* e *diffusione attraverso diaframma*: avvertendo però che la diffusione attraverso diaframma dando luogo a fenomeni di endosmosi e di esosmosi, viene anche detta *osmosi* (*vedi*); e qualora si faccia servire a scopo analitico, per separare cioè intieramente o parzialmente fluidi mescolati, l'operazione ed anche il fenomeno prendono i nomi di *dialisi* se trattasi di

liquidi, di *atmolisi*, se di gas, siccome venne proposto dal Graham.

Diffusione dei gas.

Volendo seguire cronologicamente la storia delle osservazioni e degli studii più noti intorno alla diffusione in generale dei gas, noi dovremo incominciare per la citazione di quelli di Priestley fatti fino dal 1777, di Dalton quindi, ripetuti dal Berthollet nel 1809, di Doebereiner, di Sommering, di Mittchel, per venire a quelli di Graham, di Bunsen, ecc. fino ai più recenti. Ma le citazioni di questi autori non riferendosi tutte alla stessa specialità di fenomeno (sebbene comprese in quello generale di diffusione dei gas), noi prenderemo per punto di partenza i lavori interessanti del Graham, siccome i più estesi e completi; citando, quando ne sia il caso, le osservazioni in proposito degli altri autori.

I lavori del Graham incominciarono fino dal 1830, e vennero proseguiti fino ad ora con una costanza ed una sagacità degne dell'alta fama dell'illustre scienziato inglese: essi comparvero successivamente nel *Phyl. Transact.*, *Phyl. Magaz.*, Poggendorf; Graham, *Chem. Soc. Journal*, e riportati poscia intieramente o per estratto sopra tutti i giornali scientifici esteri e nazionali.

Diffusione semplice. — Stando alla costituzione fisica dei gas quale è oggi ammessa, le particelle o molecole loro, spoglie da qualunque coesione e perfettamente elastiche, si muovono continuamente in tutte le direzioni, ma con velocità differente pei varii gas. Esse si urtano e premono a vicenda, come urtano e premono le pareti dei recipienti, quando si costringono in ispazio limitato; senza però che questi urti diminuiscano per nulla la quantità di movimento, essendo tali molecole dotate di perfetta elasticità. Ecco perchè i corpi gasosi si mescolano liberamente e prontamente in tutte le proporzioni, qualunque siano le densità loro relative.

Quest'ultimo fatto fu in addietro dimostrato dalle note sperienze di Dalton e di Berthollet, i quali dimostrarono che due capacità riempite di due gas diversi, e messe in comunicazione in modo che il più denso si trovasse in basso, il meno denso in alto, dopo un certo tempo entrambi i recipienti si trovarono riempiti di un miscuglio omogeneo dei due gas impiegati.

La densità rispettiva dei gas ha molta influenza sulla rapidità con cui questi si diffondono; e, ciò che a prima giunta sembrerebbe strano, la miscela di due gas è tanto più pronta, quanto più grande è la differenza delle rispettive densità. Così, un volume, p. es., di gas idrogeno ed uno di cloro, perfettamente secchi, posti in recipienti separati e quindi messi in comunicazione, formano un miscuglio omogeneo in più breve tempo che non uguali volumi d'idrogeno e di anidride carbonica, d'idrogeno e di ossigeno, d'idrogeno e di azoto; essendo approssimativamente le densità relative di questi diversi gas, rispetto all'idrogeno = 1, come 35,5 : 22 : 16 : 14.

Una esperienza tanto semplice quanto concludente può servire di dimostrazione a quanto fu riferito. — Se in due campanelle piuttosto alte, capovolte sul tino pneumatico e riempite a metà, l'una d'idrogeno, l'altra d'ossigeno od anche di aria atmosferica, s'introduce in ciascuna una piccola quantità di etere, questo evaporando parzialmente produrrà una depressione delle due colonne liquide, che dopo poco tempo risulterà uguale in entrambe le campanelle; ma la colonna liquida della campanella contenente l'idrogeno si sarà abbassata molto più rapidamente dell'altra, per effetto della più pronta diffusione del vapore d'etere nel gas idrogeno, la cui densità è 16 volte minore di quella dell'ossigeno e quasi 14 $^1/_2$ volte minore di quella dell'aria.

Che la mobilità continua delle molecole e la rispettiva loro elasticità, che ne è l'espressione, fosse una caratteristica propria della costituzione dei corpi gasosi, lo aveva già intravveduto il Bernouilli, che ammetteva essere i gas costituiti da molecole agitate da moto rapidissimo (vedi la sua *Idrodinamica*, § 2°). Risultato di questo movimento è la forza viva che costituisce il calore proprio dei gas; questa forza viva è aumentata per la pressione, perchè l'energia dell'azione meccanica impiegata nell'atto della compressione si trasmette e si aggiunge a quella già esistente nelle molecole, per cui ha luogo un inalzamento di temperatura. Nella rarefazione dei gas ha luogo l'opposto: l'azione meccanica sviluppata dalle molecole nello espandersi, si effettua a spese della forza viva esistente nelle medesime, e si verifica perciò un abbassamento di temperatura.

Ne segue che, quanto più rapidamente un gas si espanderà, tanto maggiore sarà l'abbassamento di temperatura da esso prodotto nell'unità di tempo; e siccome questa maggiore rapidità di espansione è in rapporto colla densità dei gas, in modo che i gas meno densi si espandono più rapidamente, così questi produrranno anche un più forte abbassamento di temperatura. Ciò fu osservato già dal Dalton, il quale spiegava appunto il potere raffreddante particolare dell'idrogeno, attribuendolo alla sua grande mobilità.

Gli studii sulla relazione fra il movimento molecolare dei gas e le rispettive densità vennero principalmente eseguiti con molta perspicacia e longanimità dal Graham. Questi ha potuto dedurre dai suoi studii che, qualora i recipienti comunicanti, che contengono i gas diversi, fossero infiniti, ciascun gas

4872

uscirebbe dall'apertura di comunicazione con una velocità inversamente proporzionale alla radice quadrata della propria densità. Di maniera che, operando in recipienti limitati, si avrebbe continuo aumento di pressione in quello contenente da principio il gas più denso; e se ciò non ha luogo, si è perchè dall'apertura di comunicazione sfugge da un recipiente un volume di gas uguale a quello che vi entra per diffusione, e l'equilibrio è mantenuto.

La maggior parte delle osservazioni e delle esperienze che si legano al movimento molecolare dei gas, e che condussero a dedurre le leggi intorno alla diffusione dei medesimi, si riferiscono agli studii sulla diffusione attraverso diaframma, per cui ci contenteremo delle cose dette intorno alla diffusione semplice, proponendoci di completare l'argomento con ciò che avremo a dire in seguito intorno alla diffusione attraverso diaframma. Intanto, come applicazione della diffusione semplice, accenneremo alle conclusioni del bel lavoro di Soret, intitolato: *Ricerche sulla densità dell'ozono*, parte 2ª. (Vedi *Annales de Physique et de Chimie*, 4ª ser., tom. 13, 1868).

L'autore, servendosi di un apparecchio molto ingegnoso, con cui ha potuto superare tutte le difficoltà per fare uso di un bagno ad acido solforico (non potendo impiegare, pel travasamento dei gas nelle esperienze che si era proposto, nè il bagno ad acqua, nè quello a mercurio), ha sottoposto alla diffusione miscugli di ossigeno ed ozono nell'ossigeno puro; quindi ha analizzato i gas dei due recipienti, servendosi dell'ioduro potassico come reattivo dell'ozono, ed eseguendo poscia col metodo di Bunsen l'analisi della soluzione dell'ioduro alcalino dopo che aveva servito allo sperimento. Dalle quantità di sale potassico decomposto nei diversi saggi in cui si era espressamente servito di miscugli gasosi fatti in varie proporzioni, ha potuto verificare che anche per l'ozono, come per il cloro già prima sperimentato, la quantità diffusa in un dato tempo è proporzionale alla quantità introdotta nel miscuglio.

Affine poi di comparare meglio i risultati ottenuti nella diffusione dell'ozono con quelli del cloro, ha convertito i pesi riferiti all'ozono in volumi, supponendone la densità una volta e mezzo quella dell'ossigeno, ossia = 1,658, come venne già ammessa dietro altre osservazioni ed altre esperienze.

Risultando da questo confronto che la velocità di diffusione dell'ozono è molto maggiore di quella del cloro, ha dovuto conchiudere che la densità dell'ozono dev'essere molto minore di quella del cloro. Ed infatti, per ogni centimetro cubico di cloro mescolato coll'ossigeno, se ne diffondevano in 45 minuti 0c.c.,227; mentre di ozono, nelle stesse condizioni, se ne diffondevano 0c.c.,271. Il rapporto di questi due numeri è molto vicino al rapporto inverso della radice quadrata delle rispettive densità, come vuole la legge sulla diffusione molecolare dei gas. Supponendo quella dell'ozono 1 $^1/_2$ volte quella dell'ossigeno:

$$\frac{0,227}{0,271} = 0,8382; \frac{\sqrt{1,658}}{\sqrt{2,44}} = 0,8243.$$

Collo stesso metodo, salve le necessarie modificazioni per ciò che riguarda l'analisi del miscuglio gasoso, l'autore ha comparato la velocità di diffusione dell'anidride carbonica con quella dell'ozono; ed ha trovato che quest'ultimo gas si diffonde nell'ossigeno un poco più lentamente che non il primo; perciò la densità dell'ozono dev'essere un poco maggiore di quella dell'anidride carbonica, ciò che si accorda perfettamente coll'assegnare all'ozono la densità di 1 $^1/_2$ volte quella dell'ossigeno, quella cioè adottata dalla maggior parte dei chimici e dei fisici di 1,658.

Ecco l'apparecchio con cui il Soret ha eseguito le esperienze citate. La fig. 1 (vedi la tavola *Diffusione*) rappresenta i diversi pezzi in posto; le dimensioni della figura sono all'incirca $^1/_6$ del naturale. La fig. 2 rappresenta uno dei pezzi dell'apparecchio più in grande, affine di meglio distinguere le parti di cui si compone: i tratti punteggiati stanno ad indicare la disposizione che si dà all'apparecchio per l'analisi dei gas. La fig. 3 rappresenta il piano dei pezzi destinati a mantenere in posto gli otturatori. Finalmente le figure 4, 5, 6 e 7 rappresentano gli otturatori.

Per le minute informazioni sia intorno alla costruzione ed al maneggio dell'apparecchio, sia intorno all'eseguimento delle sperienze, rimandiamo il lettore al volume citato degli *Annales*, limitandoci qui ad una più succinta descrizione.

V e V' (fig. 1) sono i recipienti in cui si compie la diffusione; essi sono portati dai bracci B e B' che scorrono sull'asta di ferro S S del sostegno e sulla quale possono essere fissati per mezzo delle viti di pressione *p* e *p'*. Gli anelli con cui terminano i bracci B B' sono a cerniera, per potere facilmente mettere in posto i recipienti, i quali vi si fissano per mezzo di tre viti *q q q* e *q' q' q'*. Detti recipienti sono cilindretti di vetro di circa 4 centimetri di diametro, arrotati con diligenza perpendicolarmente all'asse. Si tagliano da un grosso cilindro e se ne correggono le altezze, qualora questo non sia sufficientemente calibrato, dovendo essere i recipienti di uguale capacità (250c.c. circa).

I recipienti sono messi in comunicazione l'uno coll'altro, ovvero separati per mezzo degli otturatori *o*, *o'*, *o''*, *o'''*; questi sono mantenuti in posto da congegni speciali rappresentati da *m*, *m'*, *m''*, *m'''*, e si veggono nelle figg. 4, 5, 6, 7 più distintamente. Una fascia d'ottone fissa per mezzo della vite *r* il congegno al cilindro di vetro; le aste verti-

Digitized by

cali, il cui movimento è comandato da quattro molle a spirale, coi loro bottoni *b* fissano gli otturatori in modo da permettere che una leggera pressione li faccia scorrere sugli orli dei cilindri recipienti: la chiusura di questi è resa perfetta, e lo scivolamento degli otturatori facile, lubrificando i dischi con acido solforico. La parte inferiore delle aste del congegno, ed i bottoni con cui premono sull'otturatore inferiore, devono essere di platino, perchè destinate ad immergersi nell'acido solforico.

La semplice ispezione della figura basterà a far conoscere il posto e l'ufficio di ciascun otturatore; avvertiremo soltanto che devono essere formati da lastre robuste di vetro perfettamente piane, e che l'otturatore superiore di ciascun recipiente deve avere una maggior grossezza, affine di potervi praticare un foro conico (fig. 5 *c*, e fig. 7 *c'*) capace di ricevere e fissare a sfregamento l'estremità del tubo punteggiato *a*, *a*, *a*, (fig. 2) pel travasamento dei gas da analizzare.

Un cilindro C di circa un decimetro di altezza e tagliato dallo stesso tubo da cui furono presi i recipienti a diffusione, mette questi in comunicazione col bagno ad acido solforico, come è facile scorgere dalla fig. 1.

Descritto così succintamente l'apparecchio, ecco come se ne serve:

Anzitutto si fissa il cilindro C, che pesca nel bagno, in modo che il piano della sua apertura superiore sia perfettamente orizzontale. Quindi si mette in posto il recipiente che deve essere riempiuto di ossigeno, collocando gli otturatori così che il recipiente abbia libera comunicazione inferiormente col bagno, superiormente coll'esterno. Per mezzo di un tubo adduttore si fa passare lentamente una corrente di ossigeno preventivamente preparato e raccolto in un gasometro; l'ossigeno dovrà essere depurato, facendolo pervenire al recipiente dopo avere attraversato un apparecchio depuratore a potassa e ad acido solforico. Quando si sarà svolta una quantità di ossigeno ritenuta sufficiente a scacciare tutta l'aria dall'apparecchio, si chiudono rapidamente gli otturatori, l'inferiore prima, poscia il superiore.

Tolto il recipiente V' dal sostegno, si collochi in sua vece il recipiente V disponendo gli otturatori in modo che la parte inferiore sia in libera e perfetta comunicazione col bagno e la superiore si trovi in coincidenza coll'apertura conica dell'otturatore. A questa si adatta un tubo dritto che da un lato si aggiusti perfettamente all'apertura conica dell'otturatore e dall'altro termini con una chiavetta d'ottone, la quale messa in comunicazione con una piccola tromba aspirante, permetterà di empire il recipiente di acido solforico. Ciò fatto, si sposta l'acido solforico col miscuglio gasoso da sottoporsi all'esperienza: sia p. es. il miscuglio di cloro e di ossigeno. S'introduce da prima il cloro per mezzo di una campanella graduata, tenuta con apposita pinzetta di platino, ovvero con un manico di vetro saldato alla medesima, e si riempie poscia il recipiente di ossigeno puro, facendolo arrivare per mezzo del tubo adduttore.

Se è l'ozono che si vuole introdurre nel recipiente, si fa pervenire l'ossigeno ozonizzato preparato per elettrolisi o coll'apparecchio di Siemens, per mezzo d'un tubo adduttore, siccome fu detto per riempire d'ossigeno il vaso V'. I vasi riempiuti di gas si chiudono facendo scorrere opportunamente gli otturatori. È appena necessario avvertire che in tutte queste operazioni l'ambiente deve mantenersi ad una temperatura uniforme e costante, ciò che non è difficile da ottenere.

Un'avvertenza da non trascurare è che il miscuglio gasoso artificiale, il cui saggio deve servire di confronto, sia fatto in tali proporzioni da accostarsi possibilmente a quelle in cui trovansi i gas nel miscuglio che forma soggetto di studio. Nel caso attuale trattandosi di misurare la velocità relativa di diffusione del cloro e dell'ozono mescolati coll'ossigeno, si dovranno impiegare pochi centimetri cubici di cloro, sapendosi che la proporzione dell'ozono nell'ossigeno ozonizzato è relativamente esigua. A far variare queste proporzioni nel ripetere le esperienze, basterà variare la temperatura nell'ozonizzazione dell'ossigeno; essendo noto che quanto più la temperatura è bassa, tanto maggiore è la proporzione di ozono formatosi, e viceversa.

Riempiuto il vaso V del miscuglio, si mette in posto il vaso V' pieno di ossigeno, avvertendo di collocarlo in modo che gli otturatori, il superiore di V e l'inferiore di V', si trovino in croce, cosicchè i bottoni delle aste, a cui sono raccomandati in posto, non impediscano il perfetto contatto delle rispettive superficie, le quali saranno lubrificate con qualche goccia di acido solforico, acciò possano scorrere facilmente l'una sull'altra e chiudere perfettamente. Ciò fatto, l'apparecchio trovasi disposto come dev'essere (fig. 1) e pronto per l'esperienza. Si mettono in comunicazione i due vasi a diffusione, facendo prima scorrere l'otturatore superiore del vaso V di maniera da portarne l'apertura cilindrica sull'asse dei medesimi: ad un momento dato si fa prontamente altrettanto per l'otturatore inferiore del vaso V', e i due recipienti si troveranno in comunicazione. È conveniente che l'apertura di uno dei detti otturatori sia alquanto più ampia di quella dell'altro, affine di potere più facilmente ottenerne la coincidenza, dovendo essere l'apertura di comunicazione uguale in tutti i saggi.

Tenuto conto dell'istante in cui si è stabilita la comunicazione dei due recipienti, si lascia effettuare la diffusione per un tempo sufficiente (nel caso

attuale l'A. giudicò bastante 45 minuti), mantenendo sempre la sala alla stessa temperatura. Al momento stabilito si intercetta la comunicazione dei recipienti e si chiudono facendo scorrere convenientemente l'uno dopo l'altro i due otturatori combacianti; quindi si passa all'analisi dei gas, operazione che è identica per il contenuto di ciascun vaso.

Qualora fosse necessario sollevare la vaschetta M M (fig. 2) per avere una pressione sufficiente allo scolo del gas nel liquido reattivo, e le estremità di platino dell'armatura *f f* non fossero sufficientemente lunghe, converrà svitare l'armatura e sollevarla alquanto. Il passaggio del gas nell'ioduro alcalino si farà mediante una prolungata corrente di aria depurata, fornita da un gasometro, condotta sotto al recipiente per mezzo di un tubo B B (fig. 2), e regolata in modo che il gas attraversi il reattivo a bolla a bolla.

Sebbene nel caso attuale non sia da temere che il gas sfugga alla reazione, si potrà nondimeno prolungarne il contatto col liquido reattivo, obbligandolo di passare per un tubo orizzontale innestato alla estremità inferiore del tubo *a*; aggiunta che non è indicata nella figura.

Compiuto il passaggio del gas, non resta più che da analizzare la soluzione dell'ioduro potassico; ciò che può eseguirsi, come si disse, col metodo di Bunsen.

Ripetuta l'operazione pei due vasi di ciascun miscuglio gasoso, è facile trovare il rapporto di diffusione dei gas esaminati; e conoscendo la densità di uno di essi, se ne potrà dedurre quella dell'altro, sapendosi che la velocità di diffusione è in ragione inversa del quadrato delle densità. È in questo modo che l'autore ha ottenuto i risultati che abbiamo sopra riferiti intorno alla densità dell'ozono.

Diffusione dei gas attraverso i diaframmi.

Abbiamo considerato il caso in cui due gas differenti si trovassero in libera comunicazione l'un coll'altro; ma se noi supponiamo che tale comunicazione sia fatta per mezzo di un'apertura strettissima, tale che anche una forte differenza di pressione potesse difficilmente dare luogo al passaggio dei gas, il miscuglio succederebbe pure ugualmente per effetto di diffusione; nel qual caso sarà possibile verificare il rapporto esistente tra la velocità di diffusione dei diversi gas colla relativa densità.

Se capovolto sopra il bagno a mercurio, e riempito in parte di aria atmosferica, si pone un vaso di terra porosa, o meglio un cilindro di vetro chiuso ad una estremità con un sottile disco eziandio poroso (stucco, terra da pipe, grafite artificiale, od altro simigliante), quindi si colloca il tutto in atmosfera di gas idrogeno, si osserverà dopo un certo tempo una depressione del mercurio nell'interno del cilindro; depressione prodotta dall'accumulamento dell'idrogeno nell'interno del cilindro. L'inverso avrà luogo se si rovescierà l'esperienza, se, cioè, s'introdurrà il gas idrogeno nel cilindro, ciò che è più comodo da eseguire: in luogo di una depressione si osserverà un inalzamento del mercurio nell'interno del cilindro, il che indicherà una rarefazione, prodotta da ciò che una quantità di gas interno è sfuggita più presto che non vi sia entrata aria a surrogarlo.

Osservazioni analoghe vennero fatte da molti e prima e dopo i lavori del Graham. Già Priestley aveva osservato che facendo passare gas differenti attraverso un tubo di grè posto in un fornello riscaldato da carboni, quelli sfuggivano parzialmente per i pori del tubo e venivano sostituiti dai gas provenienti dalla combustione del carbone, i quali si accumulavano sotto la pressione, nel tubo stesso.

Cailletet riporta d'aver veduto un tubo di ferro schiacciato e chiuso riprendere la forma cilindrica, dopo che fu mantenuto per qualche tempo al calor bianco entro fornello. Così Sainte-Claire Deville facendo circolare dell'aria in un tubo di platino riscaldato a 1100° e posto in un tubo maggiore, dove circolava idrogeno, riconobbe dopo un certo tempo che il tubo interno conteneva azoto e vapor d'acqua sotto forte pressione, mentre il tubo esteriore continuava a contenere idrogeno soltanto. Inversamente Deville e Troost facendo circolare gas idrogeno in un tubo d'acciaio, di oltre tre millimetri di grossezza, contenuto in un tubo maggiore di porcellana, aperto alle due estremità e riscaldato ad un'alta temperatura, riconobbero essersi formato un vuoto quasi perfetto nel tubo metallico, appena ebbero sospeso nel suo interno la circolazione del gas idrogeno. Anche molti tubi di vetro riscaldati al rosso possiedono una porosità sufficiente da lasciarsi attraversare per diffusione dai gas. Non è forse nuova l'osservazione fatta più volte da noi stessi, nel lavorare vetri colla fiamma del gas-luce, che l'aria interna contiene un miscuglio di gas combustibili, che si rivela più spesso dall'odore, ma che qualche volta trovasi in proporzioni tali da costituire coll'aria un miscuglio detonante.

Questi e molti altri fatti analoghi verificati da varii autori, confermano il passaggio e lo scambio dei gas attraverso i corpi porosi, e in modo da accumularsi sotto pressione là dove esiste il gas più denso; o in altri termini, che i gas meno densi attraversano i diaframmi e si diffondono più prestamente che quelli di densità maggiore.

Ma i gas possono attraversare i diaframmi porosi in varie forme e dare origine a fenomeni distinti, e che vengono perciò designati con diverse denominazioni. Crediamo perciò utile qui ricordare che, considerando un diaframma di larghi pori e distribuiti in modo da potersi ritenere come fossero la riu-

nione di una infinità di tubi capillari, il passaggio allora dei gas attraverso tale diaframma (passaggio che può rendersi anche più facile per mezzo della rarefazione) costituirebbe quel movimento che fu distinto col nome di *traspirazione* (*vedi*).

Se poi il diaframma è formato da una piccolissima apertura, e può considerarsi come tale, ed il gas sfugge per essa nel vuoto, si ha il fenomeno detto *effusione dei gas* (*vedi* GAS [EFFUSIONE DEI]).

Finalmente si ha la *diffusione*, per la quale si mescolano i gas anche attraverso diaframmi di tale struttura che non solo non potrebbero prestarsi al fenomeno della traspirazione, ma anche quello della effusione sarebbe o nullo od insignificante.

La scelta quindi dei diaframmi non è indifferente, quando si vuole non solo ottenere fenomeni di diffusione molecolare non alterati da altra forma di movimento di gas; ma la natura del diaframma ha pure influenza grandissima nell'istesso fenomeno di diffusione molecolare, come diremo in appresso.

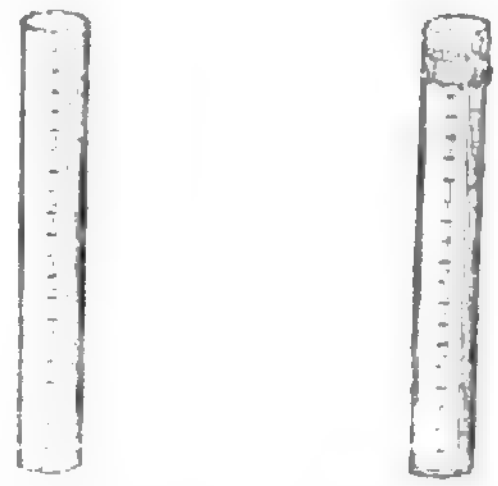
Fra i diversi diaframmi sperimentati (dischi sottili di porcellana non verniciata, di terra da pipe, di stucco, ecc.), quello che il Graham ha trovato più conveniente per cosiffatte sperienze è quello formato dalla grafite artificialmente compressa, che serve per la fabbricazione dei lapis comuni. Si trova questa in commercio nella forma di cubi di circa 5 centim. di lato; si dividono i cubi in tante lamine di 1 a 2 millim. di grossezza, ciò che si compie facilmente servendosi di una finissima sega fatta con nastro di acciaio da molle. La grossezza di dette lamine viene poi ridotta a circa mezzo millimetro, fregandole convenientemente a secco sopra una lastra piana di grè o di porcellana non verniciata. Nella maggior parte dei casi peraltro non conviene ridurre i diaframmi a tanta sottigliezza, ma è opportuno lasciare ad essi la grossezza di 1 millim. per offrire maggiore resistenza alla pressione.

Il primo *diffusiometro* impiegato dal Graham consiste semplicemente in un tubo cilindrico di vetro, graduato, della lunghezza di circa 25 centim. e di 25 millim. di diametro, chiuso da una parte col diaframma poroso, solidamente fissatovi con mastice resinoso (fig. 146). Intanto che si riempie del gas da esaminare (sia idrogeno per es.) sul bagno a mercurio, si cuopre il diaframma con foglio sottile di gutta-perca (fig. 147), affine d'impedire possibilmente gli effetti della diffusione durante il riempimento del tubo. Ad un dato momento si toglie la gutta-perca e si lascia effettuare la diffusione, che sarà manifestata nel caso attuale dall'inalzamento del mercurio nell'interno del tubo.

Reso stabile il livello del mercurio nel diffusiometro, si verifica che il volume del gas rimasto è, molto approssimativamente, nel rapporto di $1:\sqrt{14,4}$ col volume primitivo; ossia che il volume primitivo è ridotto a $\frac{26}{100}$ $(1:\sqrt{14,4} = 1:3,8\,;\ \frac{1}{3,8} = 0,26)$; e si troverà essere non più idrogeno, ma aria atmosferica.

Con gas diversi, di densità minore dell'aria, si osserverebbe sempre il fenomeno nello stesso senso, salvo minore elevazione del mercurio nell'interno del cilindro; il fenomeno inverso avrebbe luogo se il gas nell'interno del cilindro fosse più denso dell'aria atmosferica; si avrebbe cioè una depressione nell'interno. In tutti i casi si verificherebbe la legge, che i volumi dei gas, che attraversano il diaframma per solo movimento molecolare, stanno nel rapporto inverso della radice quadrata delle rispettive densità.

Fig. 146. Fig. 147.



In seguito il diffusiometro venne modificato in modo da servire a misurare i tempi che volumi uguali di diversi gas impiegano per attraversare il diaframma di grafite, sotto una pressione determinata e costante. La prima di queste modificazioni porta una specie di camera al di sopra del diaframma, affine di mantenere all'esterno una corrente costante di un dato gas sotto la pressione atmosferica: vi sono due tubi, e servono, l'uno per l'entrata del gas, l'altro per l'uscita dell'eccedente.

Il cilindro è riempito di mercurio e poscia sollevato alquanto in modo da lasciare entrare lentamente il gas esterno, infino a che la colonna di mercurio nell'interno del tubo è ridotta di 100 millimetri. Da questo momento si tiene conto del tempo per il passaggio di un determinato volume di gas, mantenendo costantemente la colonna di mercurio dell'altezza di 100 millim., con sollevare opportunamente l'apparecchio man mano che il gas entra e deprime la colonna mercuriale.

A mantenere costante questa differenza di pressione tra l'esterno e l'interno durante l'esperienza, l'apparecchio deve potersi facilmente sollevare dal bagno; ciò che si pratica con comodità servendosi del sistema di leve immaginato dal Bunsen (*Gazométrie de Bunsen*, Roscoe).

Digitized by Google

La fig. 148, di cui le fig. 149, 150 e 151 ne indicano i pezzi separati, rappresenta una ulteriore modificazione apportata dal Graham al suo apparecchio: egli lo chiama *diffusiometro barometrico*, perchè serve appunto ad effettuare la diffusione dei gas sotto la pressione barometrica. L'ispezione della figura dell'intiero apparecchio e dei pezzi parziali basta perchè ne sia compreso l'uso dai pratici.

La campana saldata al tubo barometrico (fig. 149) serve per avere un grande spazio vuoto al di sopra della colonna di mercurio, ciò che favorisce l'esperienza. Essa campana è chiusa da un grosso otturatore di gutta-perca designato dalla fig. 151; in cui il tubo *f*, al quale è inferiormente fissato il diaframma, costituisce la camera. I tubi *i* ed *e* hanno lo stesso ufficio; ed il tubo sottile *h*, che affiora la superficie interna dell'otturatore, è munito di chiavetta a pressione, e serve a dare passaggio al gas

Fig. 148.

Fig. 149.

Fig. 150.

Fig. 151.

contenuto nel diffusiometro e sotto la pressione del mercurio; ed anche, occorrendo, per sottrarre dal diffusiometro una porzione del gas sottoposto alla prova, affine di analizzarlo.

La disposizione dell'apparecchio intiero, come è indicato dalla fig. 148, esprime abbastanza come sia facile ottenere il vuoto nel tubo, affondendolo cioè prima nel mercurio fino a riempirlo intieramente, chiudendo quindi il tubo *h* e sollevando l'apparecchio fino ad avere uno spazio vuoto corrispondente all'altezza barometrica attuale. Pel rimanente l'operazione è condotta colle stesse norme che si è detto poc'anzi; bene inteso che la temperatura deve mantenersi costante per tutta la durata degli sperimenti.

Questo diffusiometro, oltre all'ampio spazio interno costituito dalla campana saldata al tubo barometrico (fig. 149), presenta il vantaggio di potere operare con esso una forte disuguaglianza di pressione dall'interno all'esterno, e favorire così meglio il passaggio dei gas; avendo trovato che attraverso la grafite il passaggio dei gas è esattamente proporzionale alla pressione.

Senza descrivere le esperienze eseguite dal Graham e nemmeno citarne le cifre, diremo che queste dimostrano: essere i tempi del passaggio di volumi uguali di gas differenti attraverso la grafite in ragione inversa della radice quadrata delle rispettive densità.

Gli stessi risultati inducono ancora a ritenere, che il passaggio dei gas attraverso il diaframma di grafite è dovuto esclusivamente al movimento molecolare dei medesimi, non mescolato a fenomeni di capillarità; mentre in quest'ultimo caso le cifre dovrebbero essere molto diverse da quelle ottenute. È bensì vero che la stessa legge, la quale sembra potersi affermare pei fenomeni di diffusione, fu riconosciuta pure per quelli di effusione; ossia venne dimostrato che i gas si precipitano nel vuoto per una finissima apertura con una velocità che è espressa dal rapporto inverso della radice quadrata delle rispettive densità. Ma, come avverte benissimo il Graham, i due fenomeni sono affatto distinti; avvegnachè nell'un caso il movimento si riferisce alla massa, nell'altro alle molecole: d'altra parte basterebbe, a non confonderli, tenere conto dei tempi diversissimi in cui i due fenomeni si compiono; il fenomeno di diffusione si effettua con molta lentezza, quello di effusione in un tempo relativamente brevissimo.

I risultati non sono più identici se si sostituisce altro diaframma poroso a quello di grafite, per es., di stucco o di porcellana. La coesione e la struttura di queste sostanze non si prestano ad eliminare intieramente i fenomeni di capillarità; la porcellana però è quella che per gli effetti si accosta di più alla grafite. Non parliamo di altri diaframmi che potrebbero avere una speciale azione sopra alcuni gas a preferenza di altri, sia trattenendoli per forza di adesione, sia disciogliendoli, sia combinandovisi, come in alcuni casi venne riconosciuto per la gomma elastica, giusta le sperienze di Mittchel verificate pure dal Graham e da altri.

Gli studii fatti e gli sperimenti riportati fanno conoscere, come fu detto sopra, la possibilità di poter

Digitized by Google

servirsi dei diaframmi porosi per eseguire la separazione, almeno parziale, di gas mescolati. L'apparecchio che meglio potrebbe servire all'occorrenza sarebbe quello chiamato dal Graham *tubo atmolizzatore* (vedi fig. 152). Esso è formato da un tubo di terra da pipe, di 60 centim. circa di lunghezza e 2mm,5 di diametro interno, fissato nell'asse di un tubo di vetro o di metallo, più ampio ma meno lungo, per mezzo di due tappi di sughero. I tappi, non che la parte sporgente all'esterno del tubo poroso, sono resi impermeabili all'aria col soccorso di una vernice resinosa.

Un tubetto mette in comunicazione lo spazio annulare tra il tubo interno ed esterno con una tromba ad aria, che serve a fare il vuoto in detto spazio ed a mantenervelo: pel tubo *e* entra il miscuglio gasoso nell'apparecchio ed ha uscita pel tubo *i*.

Fig. 152.

Fu osservato che quanto più è lento il passaggio, tanto più perfetta è la separazione dei gas; cosicchè l'apparecchio venne poi dall'A. modificato in modo da aumentare di molto la lunghezza del tubo poroso, servendosi al tempo stesso di tubi con diametro interno minore di 2 millimetri.

Dalle sperienze eseguite sopra l'aria atmosferica si ottenne il massimo effetto rallentando la corrente in modo da non raccogliere che 100, o poco più, centimetri cubici di gas per ora. In tali condizioni fu raccolta dell'aria che aveva la seguente composizione:

Ossigeno	24,52
Azoto.	75,48
	100,00

ciò che è assai, avuto riguardo alla piccolissima differenza fra le densità dell'ossigeno e dell'azoto.

In analoghe condizioni, sperimentando sopra un miscuglio a volumi uguali di ossigeno e di idrogeno, il Graham ottenne i risultati seguenti:

	Ossigeno	Idrogeno
Prima dell'esperimento. . .	50	50
Gas raccolto	95	5

ed operando con miscuglio detonante:

	Ossigeno	Idrogeno
Prima dell'esperimento .	33,33	66,66
Gas raccolto	90, 7	9, 3

In uno dei precedenti paragrafi, parlando sulla influenza della natura dei diaframmi nella diffusione, abbiamo avvertito che devono essere tali da non dare luogo a fenomeni d'ordine diverso; ma ciò finchè si tratta di analizzare il fenomeno per se stesso. Nel caso dell'applicazione che ci occupa, di fare cioè servire la diffusione alla separazione, almeno parziale, di gas mescolati, può avverarsi che il motivo, per cui il diaframma di una data sostanza non può servire allo studio della diffusione, sia appunto una condizione favorevole per l'applicazione speciale. Infatti, si è citato precedentemente la gomma elastica in lamine, od un tessuto fino spalmato di essa sostanza, siccome un diaframma da proscriversi nello studio della diffusione; e ciò con troppa ragione, avendo essa la proprietà di disciogliere in diversa misura molte sostanze gasose. Ed è appunto per questo stesso fatto che la medesima si presterà opportunamente a formare diaframma di diffusione, se si tratterà di separare gassi in essa diversamente solubili.

Gli elementi principali dell'aria atmosferica, ad esempio, l'azoto e l'ossigeno, sono disciolti dalla gomma elastica in proporzioni diversissime, acquistando l'attitudine di penetrare sotto forma liquida la membrana, e riprendere nel vuoto la forma gasosa, nelle proporzioni in cui furono disciolti. Di maniera che, essendo l'ossigeno disciolto dalla gomma elastica in quantità molto maggiore — il doppio circa — che non l'azoto, si ottiene un miscuglio diffuso assai più ossigenato dell'aria; e tale da riaccendere con fiamma un fuscello di legno spento di recente, ma in modo che conservi un punto incandescente. È questo un vero fenomeno di dialisi applicato ai gas, in cui però l'influenza dominante è la solubilità.

Si noti che in questo caso il gas più solubile è il meno diffusibile, epperciò le due influenze si contrariano; benchè in lieve misura, essendo piccola la differenza di diffusibilità tra l'ossigeno e l'azoto. Qualora si accordassero, per uno stesso gas del miscuglio, la maggiore diffusibilità e la maggiore solubilità nella sostanza del diaframma, gli effetti si sommerebbero, e la separazione sarebbe più sollecita e compiuta. In caso contrario gli effetti saranno la risultante delle influenze in contrasto; e, fra i molti casi, potrebbe avverarsi quello in cui le azioni si elidessero e l'effetto fosse nullo.

Tutte le sperienze citate nel presente articolo si riferiscono alla determinazione della velocità relativa di diffusione dei diversi gas; ma con esse non si giunge a conoscere la velocità assoluta di movimento

Digitized by Google

molecolare dei medesimi; ciò che si potrebbe ottenere studiandone la diffusione in seno dell'aria ed in tubi aperti; determinando cioè lo spazio percorso dai differenti gas nell'unità di tempo e, bene inteso, nelle stesse condizioni di pressione e di temperatura.

Anche sotto questo punto di vista il Graham riporta alcune sperienze da lui eseguite e che meritano di essere ricordate.

Un cilindro di vetro di 0m,57 di altezza fu riempito per $^1/_{10}$ nella sua parte inferiore con anidride carbonica; gli altri $^9/_{10}$ erano occupati da aria. Lasciati trascorrere alcuni minuti, venne levato $^1/_{10}$ del volume gasoso superiore e dosata l'anidride carbonica contenuta. Ripetuta più volte l'esperienza e a diversi intervalli di tempo, l'A. ha trovato che a 16° c. una parte di anidride carbonica percorre per effetto di diffusione una distanza di 73 millim. per minuto.

Gli stessi saggi eseguiti coll'idrogeno diedero per questo gas una velocità quasi cinque volte maggiore, percorrendo esso, da alto in basso in seno dell'aria, la lunghezza del cilindro nel rapporto di 350 millimetri per minuto.

Diffusione dei liquidi.

Diffusione semplice. — Di due apparecchi semplicissimi si è servito il Graham per i suoi studii intorno alla diffusione dei liquidi per contatto diretto. Il primo consiste in un alberello, una fiala, od una boccia di vetro a bocca larga qualsiasi, in cui viene introdotto il liquido da studiare; ed in un vaso più ampio ripieno d'acqua, nel quale è immerso il recipiente minore. L'altro apparecchio è costituito da un semplice vaso cilindrico, una provetta, ripieno d'acqua, nel fondo del quale si fa arrivare il liquido diffusibile per mezzo di una lunga pipetta affilata, in modo da non disturbare sensibilmente la tranquillità dei liquidi messi in contatto.

Nel primo caso, dopo un intervallo di tempo stabilito, si esaminano i liquidi dei due vasi per riconoscere la quantità di sostanza diffusa. Trattandosi di soluzioni saline, per es., basterà evaporare i liquidi e pesare separatamente i residui.

Il secondo apparecchio si presta a dare più risultati consecutivi in una sola operazione, potendosi da esso sottrarre per mezzo di un sifone capillare, a diversi intervalli di tempo ed anche a differenti altezze, un determinato volume di liquido da esaminare. Dai ripetuti saggi, fatti ad uguali intervalli di tempo, sopra identici strati dei differenti liquidi sottoposti all'esperimento, si vengono a conoscere i rapporti di diffusibilità delle diverse sostanze disciolte.

Non avrebbe che poco interesse ripetere qui le numerosissime sperienze eseguite dall'A.; nè tampoco ci sembra necessario citarne per intiero i corrispondenti risultati. Ci contentiamo soltanto, e ci sembra sufficiente, riportare alcuni quadri di numeri ottenuti in alcune sperienze definitive, e insieme le principali considerazioni che da essi possono ricavarsi.

Risultati ottenuti da soluzioni di sostanze nell'acqua al 10 per 100, in 14 giorni ed alla temperatura di 10° a 11°:

Ordini degli strati	Cloruro sodico	Solfato magnesiaco	Zucchero	Gomma	Tannino	Albumina	Caramele
1	0,104	0,007	0,005	0,003	0,003	»	»
2	0,129	0,011	0,008	0,003	0,003	»	»
3	0,162	0,018	0,012	0,003	0,004	»	»
4	0,198	0,027	0,016	0,004	0,003	»	»
5	0,267	0,049	0,030	0,003	0,005	»	»
6	0,340	0,085	0,059	0,004	0,007	»	0,003
7	0,429	0,133	0,102	0,006	0,017	»	0,005
8	0,535	0,218	0,180	0,031	0,031	0,010	0,010
9	0,654	0,331	0,305	0,097	0,069	0,015	0,023
10	0,766	0,499	0,495	0,215	0,145	0,047	0,033
11	0,881	0,730	0,740	0,407	0,288	0,113	0,075
12	0,991	1,022	1,075	0,734	0,556	0,343	0,215
13	1,090	1,383	1,435	1,157	1,050	0,855	0,705
14	1,187	1,803	1,758	1,731	1,719	1,892	1,725
15 e 16	2,266	3,684	3,783	5,601	6,097	6,725	7,206

Dal quadro precedente è facile riconoscere la possibilità della separazione, almeno parziale, di due sostanze mescolate; separazione che sarà tanto meno imperfetta, quanto più distanti saranno fra loro i coefficienti di diffusibilità relativa delle sostanze mescolate. Così, ad esempio, la separazione dell'albumina e del caramele da un sale alcalino sarà molto più compiuta che non quella fra due sali. Ugual-

Digitized by Google

mente la separazione di un acido da un sale sarà più pronta e perfetta che non la separazione di due sali tra loro; specialmente se l'acido è un idracido od un altro acido monobasico, essendo queste ultime sostanze le più diffusibili conosciute.

Nella diffusione di due sali mescolati era da attendersi che la loro separazione si sarebbe effettuata a un dipresso nei rapporti della diffusibilità relativa riconosciuta pei medesimi facendoli diffondere separatamente. Le sperienze hanno invece dimostrato al Graham che la loro separazione è avvalorata dalla diffusione, e più pronunciata quindi di quanto il calcolo lascierebbe supporre; ciò che favorisce l'applicazione.

Un fatto importante ha pure verificato l'A. nei suoi pazienti studii intorno alla diffusione dei miscugli salini; quello cioè che, sottoponendo alla diffusione due sali in proporzioni equivalenti, la quantità di ciascuna base diffusa è sempre uguale, qualunque sia l'acido con cui trovavasi primitivamente combinata. Le cifre del seguente quadro ne sono una prova:

Diffusione di miscugli, in proporzioni equivalenti, di cloruro potassico e solfato sodico, cloruro sodico e solfato potassico, al 10 per 100, durante 7 giorni, alla temperatura costante di 14° c.

Ordine degli strati	Potassio in gr.	Ac. solforico in gr.	Ordine degli strati	Potassio in gr.	Ac. solforico in gr.
1	0,014	0,001	1	0,014	0,001
2	0,017	0,001	2	0,017	0,001
3	0,024	0,002	3	0,024	0,002
4	0,032	0,004	4	0,032	0,004
5	0,046	0,008	5	0,041	0,007
6	0,064	0,016	6	0,064	0,015
7	0,087	0,029	7	0,086	0,029
8	0,121	0,052	8	0,121	0,052

Da questi ed altri simili dati risulterebbe, dice il Graham, che la diffusione delle basi, o se vuolsi dei metalli, non dipende dalla natura dell'acido con cui possono essere combinati; ed il fatto si accorderebbe colla teoria di Berthollet, secondo la quale gli acidi e le basi, nei miscugli delle soluzioni saline, si troverebbero reciprocamente come in uno stato di combinazione indifferente.

Nè meno interessante è l'altra osservazione fatta dal Graham, della decomposizione di un sale potassico per mezzo dell'idrato calcico sotto l'influenza della diffusione. Mettendo a diffondere un miscuglio di sale potassico ed acqua di calce nell'acqua di calce stessa, l'A. rinvenne idrato potassico nel prodotto diffuso. È chiaro che qui la diffusibilità ha agito nel medesimo senso della insolubilità e della volatilità nei fenomeni ordinarii di doppia decomposizione, giusta le note leggi di Berthollet.

Il processo di diffusione può compiere perfino fenomeni di decomposizione in alcuni sali di poca stabilità. Così è che dall'allume ordinario si ottengono separati il solfato potassico e l'alluminico; dal cloruro e dall'acetato alluminico si ha acido cloridrico, od acetico, ed allumina. Tali osservazioni, non v'ha dubbio, serviranno a portare luce sugli intricati fenomeni da cui dipendono la distribuzione dei materiali nella terra coltivata e la sua composizione; argomento di principale interesse negli studii agricoli in generale.

A questo proposito giova riferire il ragionamento con cui il Graham giudica favorevole alla separazione dei sali il modo con cui la superficie del suolo viene bagnata dalla pioggia. I sali solubili, egli dice, verranno trasportati dalla prima acqua che cade ad una certa profondità nel suolo; ma in seguito troveranno un ambiente d'acqua quasi pura, che servirà loro di mezzo diffusivo e verranno così trasportati dal basso in alto nell'ordine e nelle proporzioni corrispondenti al relativo potere diffusivo. I sali alcalini indispensabili, e più che altri richiesti in copia dalla vegetazione, sono quelli appunto che, dotati di un potere diffusivo più elevato, saranno perciò i primi a salire ed in maggiore abbondanza degli altri sali.

Senza estenderci in ulteriori considerazioni, ecco brevemente le leggi che si possono dedurre dalle istituite sperienze intorno alla diffusione dei liquidi. Non sarà superfluo ripetere anzitutto che tali sperienze procedono regolarmente solo quando le soluzioni sono diluite; nelle soluzioni concentrate la coesione tutta particolare dei solidi, che tende a prevalere, disturba in modo anormale il fenomeno.

1° Con soluzioni di una medesima sostanza, le quantità diffuse nella unità di tempo, in condizioni, bene inteso, identiche, sono proporzionali alla concentrazione, ossia alla quantità di sostanza disciolta. Suppongasi di avere sottoposto alla diffusione diverse soluzioni di cloruro di sodio contenenti rispettivamente 1, 2, 3, 4, ecc. di sale per % di acqua, e di avere protratta l'esperienza per sette giorni consecutivi. L'esame di uguali volumi di liquido, tolti

Digitized by

nei medesimi strati, fornirà delle quantità di sali che saranno rispettivamente, colla più grande approssimazione, il doppio, il triplo, il quadruplo, ecc. della quantità rinvenuta nel saggio della soluzione a 1 per cento.

2° Le diverse sostanze hanno un potere diffusivo differente; ossia, pesi uguali di sostanze diverse si diffondono in tempi differenti. Pesi corrispondenti, p. es., di acido cloridrico e di cloruro di sodio, impiegano a diffondersi tempi che stanno tra essi :: 3 : 7. I numeri che esprimono questi tempi lasciano scorgere rapporti importantissimi, i quali mettono in armonia i fenomeni di diffusione dei liquidi con quelli dei gas; ed autorizzano una distribuzione delle sostanze saline in gruppi, che si accordano, in generale, con quelli stabiliti dalle analogie di composizione e di costituzione delle sostanze medesime. I sali isomorfi, ad esempio, hanno un potere diffusivo molto vicino.

3° La diffusione aumenta colla temperatura; ma non si è giunto fin qui a stabilire a questo riguardo veruna legge. Soltanto si riconobbe che i rapporti di diffusibilità delle diverse sostanze, determinati alla medesima temperatura, non rimangono costanti a tutte le temperature; le sostanze più diffusive, in confronto di quelle che lo sono meno, non guadagnano di effetto coll'aumento della temperatura.

4° In liquidi diluiti, i miscugli di sostanze diverse si diffondono come farebbero nell'acqua pura; in altri termini, non vi ha reciproco disturbo nella diffusione di sostanze eterogenee, semprecchè le soluzioni sieno molto diluite. La cosa però succede altrimenti se trattasi di due soluzioni dello stesso sale: in quest'ultimo caso si è trovato che la velocità di diffusione è proporzionale alla differenza di concentrazione degli strati in cui si compie.

Diffusione attraverso diaframmi. — Poco o nulla ci rimane a dire a questo proposito, avendo trattato a lungo l'argomento all'articolo DIALISI (vedi pag. 454). Ricorderemo soltanto che il diaframma deve essere di natura tale da non permettere l'infiltrazione dei liquidi, anche sotto pressione, e di non essere in verun modo alterato dalle sostanze con cui deve trovarsi in contatto. La diffusione con diaframma dà modo non solo di mettere in contatto liquidi di densità diversissime, ma altresì d'invertirne l'ordine nella distribuzione, collocando in alto il più denso, il meno denso in basso; ciò che naturalmente deve favorire il fenomeno, essendochè si troveranno sempre in opposizione gli strati a densità relative più discoste.

DIGESTIONE (*chim. fisiol.*). — Chiamiamo *digestione* il complesso delle trasformazioni che subiscono gli alimenti per diventare nutrimento, e per poter essere assorbiti nel corpo animale.

Non tutti gli alimenti hanno bisogno di essere digeriti. L'acqua che beviamo può essere assorbita in tutti i punti del tratto intestinale, ed entra senza preparazione nei liquidi dell'economia animale. L'alcole è assorbito nello stomaco, e specialmente nell'intestino, e circola senza alterazione coi liquidi dell'organismo, finchè viene decomposto o segregato. Lo stesso pare valere per gli alcaloidi che prendiamo col tè e col caffè. I sali di soda, di calce o di potassa che prendiamo coi cibi in forma solida non hanno bisogno di una digestione, cioè di una trasformazione, perchè basta che siano disciolti nel liquido leggermente alcalino della bocca, o nel liquido acido dello stomaco, per essere assorbiti e far parte dei liquidi animali, e per servire alla nutrizione. Così pure il glicosio, nelle strette proporzioni in cui serve da nutrimento, non ha bisogno di essere digerito, ma semplicemente di essere disciolto. L'albumina del sangue può in certe condizioni entrare senza digestione nei liquidi di un altro animale e servire alla sua nutrizione.

Si vede, da ciò che succede, che dobbiamo distinguere digestione da scioglimento.

Infatti, lo scopo della digestione non è soltanto, come il volgo lo crede, di rendere *solubili* gli alimenti, ma pure, e specialmente, di *trasformarli* in un modo adattato. Abbiamo detto che il glicosio e certi sali non hanno bisogno di digestione. Questo non è perchè sono già solubili nei liquidi dell'organismo. Lo zucchero di canna non è molto meno solubile del glicosio, e però ha bisogno di una vera digestione, cioè non può servire di nutrimento se non è prima stato *trasformato* nella sua costituzione dai liquidi digestivi. L'albumina dell'uovo è quasi solubile nei liquidi organici come l'albumina del sangue, eppure quest'ultima non ha assolutamente bisogno di essere digerita, mentre che la prima non può divenire nutrimento senza digestione, cioè trasformazione preparatoria.

La trasformazione digestiva degli alimenti si fa in un triplice punto di vista. 1° Gli alimenti insolubili nei liquidi organici divengono per essa solubili. Così, per esempio, l'amido, che è insolubile, diviene solubile. 2° Le sostanze che hanno un equivalente endosmotico molto elevato divengono trasformate in altre di cui l'equivalente è più basso. Così, per es., lo zucchero di canna, se dovesse essere assorbito come tale, sottrarrebbe all'organismo una grandissima quantità di acqua, che dovrebbe uscire dal sangue ed entrare nel canale intestinale; ma come viene in gran parte trasformato in glicosio, di cui l'equivalente endosmotico è più basso, la quantità di acqua che il suo assorbimento fa entrare nell'intestino è molto più moderata. Lo stesso vale per l'albumina, che non è quasi dialitica, e che trasformata in peptone ha un equivalente endosmotico relativamente basso, e che passa facilmente per la dialisi.

Google

3° Come scopo principale della trasformazione possiamo riguardare quello di rendere gli alimenti (che anche se siano disciolti rimangono sempre delle sostanze eterogenee alla normale composizione del sangue) più omogenei alle combinazioni che normalmente si trovano nel sangue e che sono capaci di diventare nutrimenti dei tessuti animali.

Infatti un alimento come l'albumina dell'uovo, anche se viene disciolto nell'acqua leggermente salata, rimane sempre talmente estraneo al sangue, che quando anche in quantità moderata venga direttamente iniettata in una vena di un mammifero, non serve alla nutrizione, ma viene sollecitamente segregata coll'orina. Ma se prima, con una digestione naturale o artificiale abbiamo trasformato quest'albumina in *peptone*, può essere in quantità moderata iniettata direttamente nel sangue, e rimanervi per servire alla nutrizione dei tessuti. L'*alimento* per la digestione diviene un *nutrimento*.

Secondo l'uso generale dei fisiologi, le trasformazioni digestive non comprendono soltanto le trasformazioni molecolari alle quali abbiamo accennato, ma pure certe trasformazioni meccaniche, che sono condizioni indispensabili dell'assorbimento di certe sostanze. Così per i corpi grassi la trasformazione in una emulsione senza cambiamento chimico è, almeno in quanto finora si sa, la sola condizione essenziale perchè possano essere assorbiti. Come questa emulsione si fa soltanto in una regione limitata dell'intestino, e per certi determinati succhi digestivi, la produzione di tale emulsione viene pure riguardata come una trasformazione digestiva.

Tutte le trasformazioni digestive si fanno per la influenza di certe sostanze prodotte dalle ghiandole digestive: queste sostanze agiscono nel modo dei così detti fermenti, e si chiamano *fermenti digestivi* Questi fermenti agiscono soltanto sotto certe condizioni speciali di temperatura, della reazione e della densità del liquido digestivo. Se si riempiono queste condizioni, il *fermento* (artificialmente estratto dalla ghiandola che lo produce) agisce pure *fuori del corpo animale* sulle sostanze alimentari, producendo una vera trasformazione digestiva. Una digestione fatta in questo modo nelle nostre provette, si chiama digestione *artificiale*.

Gli alimenti, nel senso ristretto, contengono principalmente tre gruppi di sostanze che hanno bisogno di trasformazione digestiva; gl'idrocarbonati, i corpi albuminoidi ed i corpi grassi. Abbiamo da esaminare quali sono i fermenti digestivi che rendono solubili e trasformano queste sostanze.

Tra gl'idrocarbonati è specialmente l'amido crudo e l'amido cotto che si trova nei nostri alimenti. I fermenti digestivi lo trasformano in glicosio. In questo modo agisce la saliva (dell'uomo e di alcuni mammiferi), il succo pancreatico ed il succo intestinale od enterico. Lo zucchero di canna è trasformato in parte in glicosio nello stomaco e nell'intestino tenue.

I corpi albuminoidi sono trasformati in peptoni dal succo gastrico, dal succo pancreatico e dal succo intestinale.

I corpi grassi vengono emulsionati dalla bile, dal succo pancreatico e dal succo intestinale.

Si vede che in questo modo la digestione è assicurata. Per ogni gruppo di sostanze alimentari abbiamo tre succhi digestivi o fermenti che lo trasformano.

Fra questi fermenti, il succo gastrico, la saliva e la bile non agiscono che sopra un solo gruppo di sostanze alimentari; il succo pancreatico ed il succo enterico agiscono sopra tutti i tre gruppi.

Esaminiamo ora brevemente l'insieme della digestione, in tanto che si presenta negli animali superiori e nell'uomo.

Saliva. — La saliva, che durante la masticazione del cibo si trova nella bocca, è un liquido composto del prodotto della secrezione delle differenti glandole salivari, misto al muco che in grande quantità esce dalle glandole mucose della membrana buccale. In questo stato si chiama saliva *mista*.

Quando una soluzione di salda di amido viene mescolata con questa saliva mista dell'uomo, si vede che il miscuglio diviene rapidamente più liquido, la sua densità apparente decresce, e già dopo meno di un mezzo minuto i reagenti provano che si è formato una grande quantità di glicosio. La formazione di questa sostanza fa rapidi progressi, che sono ancora accelerati quando il miscuglio viene esposto ad una temperatura fino a 40 gradi. Nel medesimo tempo si vede che la proprietà della salda di colorarsi in azzurro per l'iodio è molto diminuita o quasi cessata. La cessazione della reazione dell'iodio non è un segno, come molti hanno ammesso, che tutta la salda sia già trasformata, ma proviene da ciò che la saliva contiene delle sostanze organiche che impediscono la reazione, trasformando l'iodio in acido iodidrico.

La rapidità colla quale si fa la trasformazione dell'amido cotto non lascia dubitare, e lo sperimento lo ha confermato, che la formazione del glicosio dall'amido è una funzione fisiologica della saliva umana, e che non proviene, come è stato supposto, da una decomposizione della saliva.

È un fatto che molte sostanze organiche, e specialmente animali, possono produrre la medesima trasformazione, ma in questi casi il contatto coll'amido deve essere prolungato almeno per una e generalmente per più ore.

Dopo lunghe discussioni è stato verificato che la proprietà di trasformare l'amido appartiene alla saliva pura come viene segregata dalle ghiandole sali-

Digitized by Google

vari, e che il muco che si aggiunge nella bocca per formare la saliva mista non entra per nulla in quella funzione.

La saliva pura dell'uomo contiene una sostanza che ha potuto essere isolata e conservata nella glicerina, la così detta *ptialina* o *diastasi animale*, che è il sostrato della sua proprietà fisiologica.

Una ebollizione momentanea non pare impedire che la saliva di nuovo raffreddata conservi la sua proprietà fisiologica, ma una ebollizione un poco prolungata la distrugge.

Una quantità notevole di acido o di alcali aggiunta alla saliva non distrugge la sua proprietà e non impedisce la sua azione; ma un eccesso di acido o di alcali priva la saliva della sua proprietà saccarificante.

L'acido dello stomaco non basta per far cessare l'azione della saliva, e così la digestione delle materie fecolenti, incominciata nella bocca, si continua nello stomaco per mezzo della saliva inghiottita che accompagna il cibo.

La saliva non ha nessuna azione sopra gli altri elementi essenziali che compongono gli alimenti.

Come nell'uomo, la saliva del porcellino d'India trasforma l'amido *momentaneamente*, e la stessa proprietà appartiene alla saliva sottomascellare del coniglio, mentre che la saliva della ghiandola parotide del coniglio non agisce fisiologicamente sopra l'amido cotto. Negli altri mammiferi domestici, e specialmente nei carnivori, l'azione della saliva sopra l'amido manca, od è piuttosto talmente rallentata, che non può più essere riguardata come l'espressione di una proprietà fisiologica. Il tempo del contatto del cibo colla saliva non basta più per produrre del glicosio. Nel cavallo, nel cane, nel gatto si vogliono più di ore che nell'uomo si vogliono minuti per ottenere una quantità considerevole di zucchero.

È vero che esistono dei cani in cui si ha già una traccia di zucchero dopo un'azione di 20 minuti alla temperatura ordinaria, ma spesso si deve aspettare più di due ore.

Anche i cavalli mostrano in questo riguardo grandi differenze, ed i cavalli mocciosi che servono generalmente agli sperimenti, trasformano l'amido spesso più rapidamente dei cavalli sani.

Ma in tutti questi animali il tempo necessario per la trasformazione è talmente lungo, da far nascere il sospetto che in questo mammifero il fermento diastatico non preesiste nella saliva come nell'uomo, ma vi si forma fuori del corpo per una specie di decomposizione.

Negli animali neonati e nei primi giorni dopo la nascita manca il fermento nelle ghiandole salivari. Lo stesso vale per l'uomo nei primi giorni della vita estrauterina.

La saliva umana trasforma pure l'amido gonfiato per l'azione di un acido e l'amido crudo; ma per agire sopra quest'ultimo ci vuole un tempo prolungato, cosicchè una tale azione non può più essere riguardata come fisiologica, attesochè il tempo necessario è maggiore della durata del contatto della saliva col cibo.

La saliva non discioglie l'amido crudo, ma, lasciando intatti i contorni dei globuli, ne estrae il contenuto feculento per trasformarlo.

Mentre che l'azione sulla fecola non è una proprietà generale della saliva di tutti gli animali, la coincidenza della masticazione e dell'insalivazione ha in tutti i mammiferi un'altra importantissima influenza sulla digestione, ed in questa influenza dobbiamo vedere l'utilità principale della saliva. La triturazione del cibo, durante la quale vi si aggiunge sempre una nuova quantità del liquido salivare, deve separare e mandare nello stomaco l'*estratto acquoso* del cibo. La masticazione deve preparare questo estratto acquoso molto meglio che questo si può fare nello stesso stomaco, in cui il liquido è relativamente molto meno abbondante, ed in cui manca il movimento.

Questa separazione dell'estratto acquoso che viene mandato nello stomaco è di una grande importanza per la formazione del succo gastrico, che si forma dagli elementi contenuti in questo estratto.

Un'altra influenza secondaria della saliva sulla digestione stomacale possiamo vedere in ciò, che la saliva rinchiude sempre una grande quantità di bolle di aria atmosferica, che vanno col cibo nello stomaco per favorirvi la diffusione dei gas.

Succo gastrico. — Nello stomaco continua l'azione della saliva sul cibo e vi si aggiunge il succo *gastrico*.

Questo succo è in tutti gli animali la soluzione acida di un complesso organico, che è stato chiamato *pepsina*, e che contiene il principio attivo del succo gastrico. La pepsina si può, in uno stato più o meno puro, estrarre dal succo gastrico, si può conservare nello stato secco, e ridisciolta in un liquido acidulato riacquista le proprietà digestive primitive, e può servire per la digestione artificiale e per lo studio della digestione stomacale.

Tanto la sostanza peptica quanto il liquido acido che la discioglie sono un prodotto della secrezione della membrana mucosa stomacale. La sostanza peptica si forma durante la digestione in seguito all'assorbimento delle sostanze *peptogeni*, che si trovano nel cibo e che in grandissima parte entrano nell'estratto acquoso di esso. Un'altra quantità di sostanze peptogeni si forma per la stessa digestione dall'albumina contenuta nel cibo, e serve a far continuare la digestione. Così le pareti stomacali sono sempre ricche di pepsina durante la digestione. Nello stato digiuno le pareti stomacali non contengono che un residuo della pepsina, che è stata formata durante

Digitized by Google

la digestione e non è stata intieramente adoperata per continuarla. Questo residuo è più grande dopo un pasto moderato che dopo un pasto molto abbondante. Se il digiuno viene più del solito prolungato, si accumula nelle pareti dello stomaco un altro poco di pepsina, proveniente dall'*autodigestione*, cioè dall'assorbimento delle sostanze albuminoidi del proprio corpo, che si fa già al principio dell'inanizione.

Si sa da lungo tempo che la pepsina non agisce quando non è acida. L'acido che si trova nello stomaco dei mammiferi è probabilmente l'idroclorico, di cui le proprietà sono un poco modificate per la presenza della materia organica. Ma ogni altro acido può, come l'idroclorico, e non meno bene, disciogliere la pepsina e renderla attiva. In questo modo diviene indifferente quale acido adoperiamo negli sperimenti della digestione artificiale. Ma per ogni acido la proporzione in cui dà alla pepsina il massimo d'azione deve essere studiata separatamente.

L'azione della pepsina acidificata dipende di più dalla temperatura del liquido. Al dissotto di 10 o 12 gradi l'azione della pepsina è quasi nulla. Da 12 a 20 gradi l'azione è ancora debole e lenta per le sostanze che si disciolgono facilmente, come la fibrina, e l'azione non è quasi visibile per l'albumina che si discioglie difficilmente. Da 20 a 35 gradi l'azione aumenta e diviene più rapida, ed essa acquista il suo massimo da 35 a 42 gradi. Una temperatura troppo elevata e molto superiore al calore animale rallenta di nuovo l'azione, e questa cessa verso 70 gradi. L'ebollizione distrugge la pepsina immediatamente e per sempre.

La densità del liquido non è senza influenza sopra l'azione dalla pepsina. Un liquido troppo denso impedisce la digestione, ma non si conoscono bene i limiti.

La pepsina, o il succo gastrico, non agisce che sopra un solo gruppo di materie alimentari, sopra i corpi albuminoidi. La pepsina discioglie con più o meno rapidità tutti i corpi albuminoidi solidi, e trasforma tanto i corpi albuminoidi solidi quanto i liquidi, formandone diverse sostanze che hanno fra di loro molta affinità e che si chiamano *peptoni*. Ogni corpo albuminoide viene per la digestione separato in diversi peptoni, ma i peptoni provenienti dai differenti corpi albuminoidi si rassomigliano talmente, che per ora è stato impossibile scoprire una differenza nelle proprietà dei peptoni provenienti dalla carne, dall'albumina o dalla fibrina.

La fisionomia della digestione stomacale varia un poco, secondo che il corpo albuminoide si trova nello stato liquido o nello stato solido. L'albumina liquida sotto l'azione della pepsina acidulata, riscaldata alla temperatura conveniente, si digerisce lentamente. Poco a poco la sostanza albuminoide perde la sua solubilità nell'acqua, cosicchè il miscuglio che al principio poteva essere neutralizzato senza dare un coagulo, ora fa precipitare tutta l'albumina, quando si aggiunge al liquido una tale quantità di un alcali che l'acidità viene ridotta ad un minimo. Si vede dunque che in questo stadio l'albumina si precipita ancora prima della perfetta neutralizzazione. Il precipitato si discioglie nuovamente quando si aggiunge una nuova quantità di acido, e la digestione si continua. L'albumina perde la proprietà di precipitarsi pel calore; tanto che l'acidità non viene considerevolmente diminuita, perde sempre più, ma non mai intieramente, la proprietà di precipitarsi per la neutralizzazione, infine non si precipita più per gli acidi i più forti e per i sali metallici. L'ultima proprietà caratteristica dell'albumina che si perde col continuare la digestione è quella di dare un precipitato rosso sanguineo col nitrato nitroso di mercurio (reagente di Millon). Si forma sempre un certo precipitato con questo reagente, ma il suo colore è arancio scuro. Una precipitazione si fa sempre col tannino, coll'alcole assoluto e col carbonato di ammoniaca. Un esame più specificato mostra però che l'albumina è stata sdoppiata per formare parecchie sostanze isomeriche, che fra di loro differiscono per certe reazioni, e che si chiamano *peptoni* (*vedi questo articolo*).

Una di queste sostanze, il così detto *parapeptone* di Meissner, ha ritenuta la proprietà di precipitarsi nell'acqua o quando l'acido si trova vicinissimo alla saturazione.

L'albumina solida, esposta all'azione della pepsina, rimane per un certo tempo senza alterazione apparente, finchè si sia superficialmente imbevuta del liquido digestivo. Ma dopo un certo tempo che, secondo la saturazione della soluzione peptica, può variare da 20 minuti fino a 2 ore, l'albumina comincia a gonfiarsi alla superficie, che prima diviene come ialina e poi si trasforma in una sottilissima polvere che a poco a poco si distacca per intorbidare il liquido e per cadere lentamente al fondo del vaso.

Questa alterazione comincia esclusivamente negli angoli dei pezzi di albumina e ivi fa più rapidi progressi, cosicchè dopo qualche tempo i pezzi di albumina divengono come rotondati e globosi se prima erano irregolari o poliedrici. La finissima polvere poi si discioglie intieramente passando per i medesimi stadii come l'albumina liquida e dando i medesimi prodotti finali.

Mentre che l'albumina solida nella digestione si gonfia strato per strato, la fibrina e la caseina si gonfiano *in totalità*, prima di essere disciolte pel succo gastrico.

La digestione artificiale fornisce peptoni perfettamente elaborati, ma il lungo tempo necessario per questa elaborazione rende probabile che nella digestione stomacale normale, che non dura che un nu-

Digitized by Google

mero molto limitato di ore, i corpi albuminoidi siano assorbiti prima di essere trasformati completamente in peptoni. D'altronde la digestione normale si fa molto più rapidamente che l'artificiale, perchè il movimento dello stomaco funziona come un agitatore, e perchè, per la continua secrezione dello stomaco, la quantità attiva di pepsina viene sempre rinnovata.

Una data quantità di pepsina può trasformare una quantità molto grande ma non illimitata di albumina. La digestione artificiale generalmente s'interrompe prima che la pepsina sia saturata. Questo avviene per mancanza o di acqua o di acido, ed aggiungendo l'una o l'altra di tali sostanze, tanto che ne nasca una mancanza relativa, si può vedere saturata la pepsina.

Non possiamo entrare qui in tutte le questioni molto discusse sulla funzione dell'acido e dell'acqua nell'azione della soluzione peptica. L'acido pare, in generale, avere una *doppia* funzione, una parte serve indipendentemente dalla pepsina per preparare la sostanza albuminoide mercè l'azione del fermento, per gonfiarla, per renderla insolubile nell'acqua. Un'altra parte dell'acido si riunisce colla pepsina per formare un fermento composto, di cui l'uno o l'altro componente preso isolatamente rimane senza azione veramente digestiva.

La quantità necessaria di acido sta dunque in una certa relazione colla quantità di pepsina. Quando la quantità di acido è troppo piccola o la quantità relativa di pepsina è troppo grande, la digestione dell'acido liquido non si fa più, perchè la pepsina si appropria tutto l'acido per formare il fermento complessivo, e manca l'acido libero che produce la *preparazione* dell'albumina. Non si conosce ancora la proporzione definita in cui la pepsina si riunisce all'acido. Un eccesso di acido può pure divenire nocevole per la digestione perchè rallenta il gonfiamento.

Benchè questi fatti possano giustificare in un certo modo l'ipotesi che il fermento stomacale sia un acido riunito alla pepsina, un acido composto, analogo all'acido legnosolforico, che si produce per la riunione della cellulosa coll'acido solforico, la presenza di questo supposto acido composto, che si potrebbe chiamare acido cloridropeptico, non spiega il processo della digestione stomacale. Non possiamo riguardare la digestione come la soluzione dell'albumina in un acido, perchè tanto le condizioni della digestione, quanto i suoi prodotti differiscono troppo da tutto ciò che si conosce dell'azione degli acidi sull'albumina.

I fatti speciali e particolareggiati che appoggiano questa proposizione si trovano esposti nel 2° volume delle nostre lezioni sulla digestione (*Maurizio Schiff*).

Nel medesimo libro sono raccolti i fatti che la scienza possiede sulla produzione di sostanze analoghe ai peptoni per degli agenti differenti dal succo gastrico. In generale si può dire che tutti i processi che producono una rapida ed energica ossidazione dei corpi albuminoidi, e che pure l'ebollizione molto prolungata possono trasformarli in sostanze analoghe ai peptoni, ma sempre il tempo che richiede un tal processo è infinitamente più lungo di quello in cui il succo gastrico opera la trasformazione.

Il succo gastrico degli animali carnivori ed erbivori non offre che delle differenze quantitative. Un erbivoro può nutrirsi per una sostanza albuminoide, digerita colla pepsina estratta dallo stomaco di un carnivoro.

Fuori delle sostanze albuminoidi, il succo gastrico opera pure per la sua acidità la soluzione di molti sali e della colla. La sostanza calcarea delle ossa si scioglie nell'acido più concentrato dello stomaco dei carnivori (cani) per svincolare la sostanza organica, che poi viene digerita dalla pepsina.

Le sostanze collagenee (il tessuto cellulare e le membrane animali) vengono rapidissimamente disciolte dal succo gastrico. Ma i prodotti della sua azione sono tali da non distinguerla dall'azione degli acidi che per la prontezza con cui si producono.

Digestione intestinale.

Le sostanze alimentari che non sono digerite nello stomaco vi sono state macerate in un liquido acido, ed agitate per il movimento stomacale in modo che vengono ridotte a piccoli frammenti, che formano col residuo del succo gastrico una pasta molto liquida, che si chiama *chimo*. Il chimo che dallo stomaco entra nell'intestino si compone:

1° Dal residuo acido del succo gastrico;

2° Da una parte dei peptoni e parapeptoni più o meno perfettamente elaborati nello stomaco, che il movimento spinge nell'intestino prima che abbiano potuto essere assorbiti nello stomaco;

3° Da frammenti di corpi albuminoidi solidi che sono stati disgregati nello stomaco, ma che per causa della loro densità non hanno potuto essere disciolti durante il tempo limitato della digestione stomacale;

4° Dalla grande quantità di fecola che si sottrae alla troppo fuggitiva azione della saliva, e specialmente dalla fecola che non era abbastanza gonfiata per la preparazione del cibo;

5° Da tutti i corpi grassi del cibo che hanno potuto fondersi per il calore animale, ma che finora non hanno trovato un liquido digestivo.

Si vede dunque che la digestione intestinale ha da completare la digestione stomacale che è insufficiente in tutti i riguardi.

Neutralizzazione del succo gastrico. — La saliva continua la sua azione nello stomaco, ma il succo gastrico che accompagna il chimo non continua a digerire nell'intestino. Anzi pare essere una condi-

by Google

zione essenziale di una buona digestione intestinale che non vi sia più presente del succo gastrico attivo. Sappiamo, almeno secondo le ricerche di Corvisart, che abbiamo potuto confermare, che il succo pancreatico ed il succo gastrico si affievoliscono mutuamente nella loro azione sulle sostanze albuminoidi. Se dunque il succo pancreatico deve spiegare tutta la sua forza, il succo gastrico deve essere neutralizzato. L'agente che distrugge l'azione del succo gastrico non è, come molti hanno creduto, il liquido alcalino che potrebbe neutralizzare l'acido del succo gastrico, perchè il chimo rimane sempre acido nella parte superiore, e qualche volta in più della metà dell'intestino tenue. La *bile*, che mescolandosi col succo gastrico acido perde, per una specie di precipitazione, una grandissima parte della sua attività, non può essere il solo agente, nè l'agente essenziale che abolisce le funzioni del succo gastrico, perchè si può fare ad un animale una fistola intestinale a pochi centimetri al dissotto dello stomaco, e poi una larga fistola biliare che devia al di fuori tutta la quantità della bile. Per la fistola intestinale si può convincere che non una goccia di bile entra nell'intestino, e che però il succo gastrico ha perduta la sua funzione caratteristica (vedi il giornale *Lo Sperimentale*, 1870, febbraio).

Nel medesimo modo si può provare con sperimenti analoghi che pure il succo pancreatico non è l'agente che priva il succo gastrico della sua funzione digestiva, ed in questo modo arriviamo alla conclusione che è probabilmente il secreto delle così dette *glandole di Brunn*, di cui l'uso finora era rimasto misterioso, che mescolandosi al chimo vi distrugge le proprietà digestive del succo gastrico. Queste glandole di Brunn formano un largo anello al dissotto dell'apertura dello stomaco, e non si ritrovano in nessun'altra parte dell'intestino. Quando, per un metodo che noi abbiamo descritto in una memoria speciale, se ne isola a poco presso il secreto, si può vedere che questo secreto, misto con succo gastrico in tali proporzioni che la reazione acida è ancora conservata, diminuisce ed infine distrugge l'azione della pepsina.

Digestione intestinale dei corpi albuminoidi.

È stato detto che la digestione di tutti i corpi albuminoidi abbia da rifarsi nuovamente nell'intestino, perchè anche ciò che sia stato disciolto nello stomaco e perfino i veri peptoni siano nuovamente precipitati nel principio dell'intestino per l'intervento della bile, così che il lavoro dello stomaco sia perduto.

Questa opinione, di cui negli ultimi tempi Bruecke a Vienna si è fatto difensore, è falsa.

La bile precipita tutti i corpi albuminoidi e pure i peptoni, in presenza di una grande quantità di acido. Ma un esame diligente ha mostrato che la quantità di acido che esiste nel chimo *non* basta per precipitare i peptoni colla bile della *medesima specie animale*. Ma la bile dei bovi può precipitare una parte dei peptoni nel chimo del cane, che è più acido del chimo del bove. La bile del cane non precipita i peptoni, ma soltanto il muco biliare nel chimo del bove quando non vi si aggiunge artificialmente una nuova quantità di acido.

Ma, come abbiamo già indicato, rimane sempre una grande quantità di corpi albuminoidi non digeriti nello stomaco, che non si ritrovano che in piccolissima parte nelle materie fecali e che devono sciogliere e digerirsi nell'intestino.

Il succo pancreatico che si versa nella parte suprema dell'intestino tenue è un agente digestivo molto energico per le sostanze albuminoidi. Le lunghe discussioni che abbiamo avuto a sostenere prima in Germania e poi e più specialmente in Italia, prima che questo fatto sia stato generalmente riconosciuto, hanno provato che il succo pancreatico non è in tutte le condizioni atto a digerire i corpi albuminoidi solidi e liquidi. Il succo pancreatico di un cane sano, dopo la digestione finita di un pasto di carne molto abbondante, non si mostra adattato a digerire una traccia di albumina solida nè di fibrina. Se il pasto è stato meno abbondante, può darsi che il succo, senza azione sull'albumina, possa ancora disciogliere ma non digerire, cioè trasformare in peptone, un poco di fibrina solida. Se poi si prolunga il digiuno, si può trovare nel pancreas, dopo molte ore, una traccia di fermento che agisce sui corpi albuminoidi.

Ma se, finita la prima digestione, si dà allo stomaco dell'animale da assorbire una quantità di peptoni o di altre sostanze peptogene, si trova che, tre o quattro ore dopo il principio dell'assorbimento, il succo pancreatico è molto ricco di fermento che digerisce l'albumina, e che questo fermento diminuisce di molto verso la nona o la decima ora dopo il principio dell'assorbimento.

L'analisi fisiologica mostra che, non la *digestione* — come alcuni erroneamente hanno creduto di poter concludere dai nostri sperimenti, — ma l'*assorbimento stomacale*, ed esclusivamente stomacale dei peptogeni, porta nel sangue delle nuove sostanze, che provvisoriamente sono depositate in parte nello stomaco formando la pepsina, in parte sono trasformate nella circolazione splenica, in modo che, depositate nel pancreas, vi formano il fermento digestivo per l'albumina.

L'intervento e la necessità della milza per la formazione del fermento pancreatico viene dimostrato da molti sperimenti, che provano che l'infuso pancreatico degli animali che hanno assorbito dei peptogeni, ma in cui si è legata o estirpata la milza, non

Digitized by Google

ha più nessunissima azione *digerente* sopra l'albumina, mentre che il medesimo infuso è molto attivo negli animali che nelle medesime condizioni hanno ancora la milza intatta. Questi sperimenti danno ancora il medesimo risultato, anche un anno dopo la estirpazione della milza, quando gli animali si trovano in ottimo stato di salute. Il medesimo fatto viene ancora meglio illustrato dai cani in cui, un tempo più o meno lungo dopo la smilzazione, è stata fatta durante la digestione una fistola pancreatica. Il succo non digerisce le sostanze albuminoidi, mentre che un'altra fistola simile, fatta pel confronto in un cane intatto, dà un succo che digerisce energicamente.

Una terza serie di sperimenti che dimostra la medesima proposizione consiste nel far fare la digestione con succo pancreatico nel duodeno dello stesso animale. Si dà da mangiare della carne a due grandi cani, di cui uno abbia da più o meno tempo perduta la milza, essendo del resto perfettamente sano. Dopo il pasto si lega il piloro, il condotto biliare e la parte inferiore dell'intestino duodeno, di cui si distrugge per massaggio la membrana mucosa. In questo modo soltanto il succo pancreatico può digerire nel duodeno. Se prima di legare inferiormente l'intestino vi si ha introdotto 18 a 25 centim. cubi di albumina coagulata in piccoli pezzi e si uccidono gli animali otto a dieci ore dopo l'operazione, si ritrova l'albumina nel cane senza milza, mentre che è o intieramente o in grandissima parte disciolta nell'altro.

Una quarta serie di sperimenti che tende al medesimo scopo consiste nell'osservare direttamente la digestione duodenale prima e dopo la estirpazione della milza. Come lo esporremo, anche il succo intestinale discioglie dell'albumina. Per questo succo non si ha, come per lo stomaco e pel pancreas, una saturazione periodica col fermento per un assorbimento preparatorio, cosicchè la digestione per questo succo solo dovrebbe essere sempre egualmente rapida se l'albumina ha il medesimo volume e la medesima superficie.

Eppure, se si fa una larga fistola duodenale in un cane sano, per osservarvi per parecchie settimane la digestione del medesimo volume di albumina prima e durante la digestione stomacale, si osserva che durante la digestione stomacale lo scioglimento dell'albumina nell'intestino mostra un costante acceleramento, che non può provenire che dal succo pancreatico che si aggiunge. Quando poi, dopo la osservazione di qualche settimana, si fa l'estrazione della milza, e si aspetta finchè il primo effetto deprimente dell'operazione sia passato, si vede che d'allora in poi l'effetto acceleratore della digestione stomacale è intieramente perduto, perchè il succo pancreatico che si produce ancora non ha più influenza sulla digestione dell'albumina.

Il prodotto della digestione pancreatica dell'albumina è una sostanza analoga al peptone stomacale, ma non si produce parapeptone. Anzi il parapeptone stomacale viene trasformato dal pancreas in una specie di peptone. Come stadio intermedio di questa digestione si osserva uno stato dei corpi albuminoidi in cui sono già disciolti ma ancora coagulabili dal calore.

Il pancreas — e pure questo è stato l'oggetto di molte discussioni — discioglie l'albumina tanto nei liquidi acidi quanto nei neutrali e negli alcalini.

Fra le sostanze albuminoidi solide, il pancreas discioglie con grandissima facilità ed in massima quantità la fibrina, meno facilmente discioglie l'albumina, e difficilmente la caseina. I tessuti fibrosi collagenei non sono direttamente digeriti dal succo pancreatico, quando non siano prima fortemente gonfiati da un acido.

Una data quantità di fermento pancreatico non discioglie che una quantità limitata di albumina, e la forza digerente si esaurisce per la digestione.

Il pancreas, prima di disciogliere un corpo albuminoide solido, lo gonfia pochissimo, ma lo rammollisce e lo spezza in piccoli frammenti.

L'accumulamento dei prodotti della digestione pancreatica, o di altre sostanze che rendono il liquido troppo denso, rallenta la digestione pancreatica, che si ravviva quando si aggiunge dell'acqua.

Il pancreas produce facilmente la putrefazione del liquido digestivo. Per impedirla e per far continuare la digestione si può aggiungere al liquido una certa quantità di glicerina.

Quanto alla temperatura, le condizioni per la digestione pancreatica sono le medesime come per la digestione stomacale.

Il succo pancreatico può, o per mancanza di assorbimento stomacale o per malattia dell'animale, perdere la sua azione sui corpi albuminoidi, senza che le sue altre proprietà digestive siano in alcun modo affievolite o diminuite.

Fuori del pancreas il *succo intestinale* contribuisce molto alla digestione intestinale dei corpi albuminoidi. La sua azione molto meno energica viene compensata per la lunga estensione dell'intestino nella quale agisce, mentre che il pancreas non è attivo che per un breve tratto della parte superiore dell'intestino. Le condizioni della sua azione sono quasi le medesime che per il succo pancreatico, ma, come abbiamo già accennato, la sua azione è continua e indipendente da una periodica saturazione del sangue da una sostanza che possa produrre il fermento. Gli stati patologici dell'animale disturbano ancora più l'azione del succo intestinale che quella del pancreas. La più grande facilità colla quale si discioglie la fibrina si mostra ancora meglio nel succo pancreatico. Se il succo intestinale delle parti

Digitized by Google

inferiori dell'intestino grasso abbia, come il resto del succo intestinale, un'azione sull'albumina, o se ne sia priva, non è ancora esaminato.

Ad onta dell'intervento di tutti questi solventi, una certa quantità di carne cotta e cruda e qualche filamento di albumina coagulata può sottrarsi alla digestione dell'uomo e di molti mammiferi, e ritrovarsi in pezzi microscopici nelle materie fecali.

Materie fecolenti.

I medesimi succhi, che nell'intestino digeriscono l'albumina, producono la digestione intestinale dell'amido, cioè la sua trasformazione in zucchero. Per il pancreas è provato che il suo fermento diastasico non è identico col suo fermento peptico, e lo stesso vale con grande probabilità per il succo intestinale.

Nel pancreas il fermento diastasico non manca mai. Anche nelle malattie del pancreas, che distruggono ogni altra sua forza digestiva, purchè rimanga la secrezione, il fermento diastasico persiste. Lo stesso non vale per il succo intestinale, perchè in alcune alterazioni della circolazione e della nutrizione il succo intestinale non trasforma più l'amido.

È specialmente l'amido gonfiato che viene energicamente e rapidamente trasformato dai succhi indicati. La trasformazione dell'amido crudo si fa pure, ma con minore rapidità.

Nondimeno una piccola quantità dei granuli dell'amido crudo resiste nell'uomo e negli erbivori, e si ritrova nelle materie fecali.

Il succo pancreatico di *tutti* gli animali agisce, e, come pare, egualmente, sull'amido.

Negli animali neonati il fermento diastasico manca nel pancreas. Il porcellino d'India pare far eccezione a questa regola.

Il succo pancreatico agisce sull'amido, quale che sia la reazione del liquido, ma la sua azione soffre per un grande eccesso di acido o di alcali.

La temperatura di 40 gradi favorisce un poco l'azione sull'amido crudo, ma sull'amido cotto l'azione è energica ed *istantanea* anche nella temperatura dell'ambiente.

Il succo intestinale non agisce sull'amido cotto tanto istantaneamente quanto il succo pancreatico.

Nell'infuso acquoso del pancreas si ritrova il fermento diastasico, e nell'infuso con glicerina si conserva per un tempo indefinito.

Una parte della *cellulosa* del cibo scompare nell'intestino degli erbivori, e viene probabilmente trasformata in zucchero. Finora non abbiamo potuto scoprire l'agente nè il luogo di questa trasformazione.

Materie grasse.

Una piccola parte del grasso viene decomposta e saponificata nelle parti dell'intestino, in cui la reazione è divenuta alcalina. Ma nella parte superiore dell'intestino tenue, in cui si fa specialmente l'assorbimento dei corpi grassi, la reazione è ancora acida durante la digestione normale dei carnivori.

L'osservazione microscopica ha dimostrato che il colore bianco del chilo viene prodotto per una quantità enorme di piccole goccie di grasso non saponificato e neutrale. Durante la digestione del grasso queste goccie entrano prima per l'epitelio nell'interno delle villosità intestinali e da qui sono spinte nei vasi chiliferi che stanno in comunicazione colla cavità centrale delle villosità. Queste osservazioni ed altre ci conducono alla conclusione, che il grasso viene assorbito nello stato neutro in forma di emulsione. Dopo che, negli ultimi tempi, molti fatti hanno dimostrato che piccoli corpuscoli semiliquidi possono penetrare nel corpo vivo per le membrane epiteliali e perfino per i vasi sanguiferi, la penetrazione delle emulsioni per le villosità intestinali non ha più nulla di spinoso.

Quali sono i succhi digestivi che producono l'emulsione?

In primo luogo dobbiamo parlare della *bile*, la cui consistenza mucosa favorisce di molto la formazione di un'emulsione. È vero che la bile nell'intestino è molto meno mucosa che nella vescicola del fiele, perchè nel contatto col chimo una gran parte del muco biliare viene precipitata, ma ne rimane sempre tanto perchè si possa emulsionare una certa proporzione di grasso liquido. Ora essendo la secrezione biliare molto copiosa, la bile può emulsionare molto più di grasso che altri liquidi che emulsionano meglio, ma non intervengono che in una quantità molto limitata.

L'importanza della bile per l'assorbimento dei corpi grassi è soprattutto stata dimostrata da Schmidt a Dorpat per tre serie di esperimenti, che provano:

1° Che dopo la sottrazione della bile col mezzo di una fistola biliare, gli animali, benchè mangino molto, dimagrano senza perdere proporzionalmente di peso. Manca il grasso, che occupa normalmente un grande volume senza aver molto peso;

2° Che nelle medesime condizioni nelle materie fecali si ritrova una quantità dei corpi grassi molto maggiore che nello stato normale;

3° Che nelle medesime condizioni il chilo contiene molto meno grasso che negli animali sani in digestione.

La bile favorisce l'assorbimento del grasso, non soltanto formandone una emulsione, ma aumentando indirettamente la proporzione in cui questa emulsione viene assorbita. La bile produce un'irritazione dei muscoli delle villosità intestinali, che pieni di grasso si contraggono, spingendo così il grasso nei vasi linfatici, e la bile penetrando l'epitelio, può aumentare l'imbibizione del grasso, come il medesimo liquido, quando ha bagnato l'interno di tubi

capillari di vetro che poi si mettono nell'olio, aumenta l'altezza alla quale l'olio si alza per capillarità (Wistingshausen).

La bile non possiede altra azione digestiva di quella che esercita sui corpi grassi, ma le alterazioni che la bile subisce nel canale intestinale hanno una grande influenza sull'aspetto del contenuto intestinale. Di queste alterazioni è già stato parlato nell'articolo BILE. La bile pare impedire certe decomposizioni putride del contenuto intestinale: è almeno un fatto spesso osservato, che nei casi in cui la bile non può entrare nel duodeno, le materie fecali provenienti dal cibo animale hanno un odore molto penetrante, mentre che il loro colore rimane pallido perchè loro manca la materia colorante originaria della bile.

Fuori della bile, abbiamo ancora nel succo pancreatico e nel succo intestinale degli agenti che possono emulsionare i corpi grassi, così che la mancanza della bile non produce un difetto intiero della digestione dei grassi. Il succo pancreatico è molto denso e le emulsioni da lui prodotte sono molto perfette e si conservano per lungo tempo; ma come la quantità di questo succo è relativamente piccola, la sua influenza sulla digestione dei grassi è molto limitata.

Una opinione erronea nata in Francia, e che conta ancora molti seguaci in Francia ed in Italia, riguarda il succo pancreatico come l'agente unico e indispensabile della digestione dei corpi grassi. Ma oggi si sa che si può fare la distruzione del pancreas senza che la nutrizione ne soffra e senza diminuzione sensibile dell'assorbimento dei grassi. Se un certo sperimentatore pretese il contrario, e se vide sempre dopo la distruzione del pancreas una grande quantità di grasso nelle materie fecali, questo si spiega perchè il detto autore aveva contemporaneamente col suo metodo impedito il versamento della bile nell'intestino. Quando in alcuni sperimenti il flusso della bile si ristabiliva, la degenerazione del pancreas poteva fare progressi, mentre che si ristabiliva la nutrizione dell'animale.

Il succo pancreatico non soltanto può emulsionare i grassi, ma pure decomporli in base e acido. Questa decomposizione però, che è pronta a mostrarsi quando il liquido è neutro o alcalino, manca quando la reazione è acida. Ora la reazione del duodeno, in cui si versa il succo pancreatico, è normalmente acida e la decomposizione in questione deve dunque mancare nelle condizioni fisiologiche.

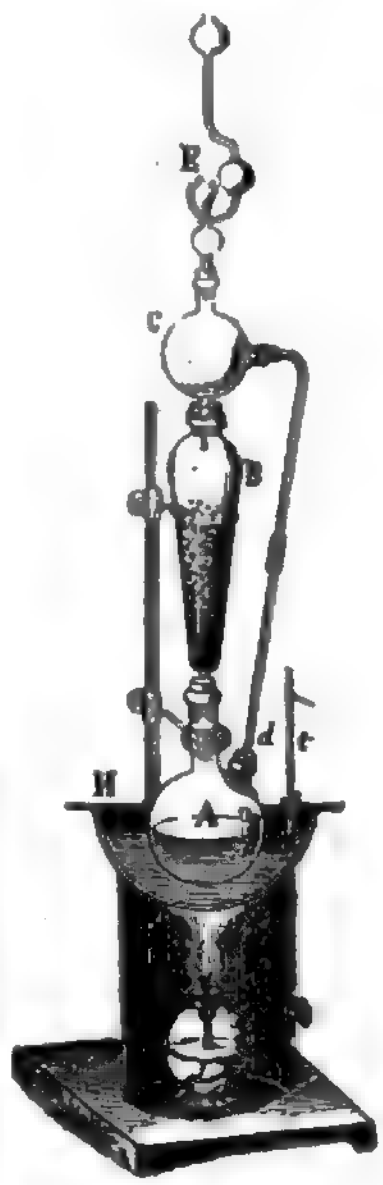
Il potere emulgente del succo pancreatico mostra molte oscillazioni e diminuisce, senza scomparire affatto, quando il succo diviene più acquoso.

Il succo intestinale, il quale pure gode di proprietà emulgenti, pare contribuire molto alla digestione dei corpi grassi. Ma finora non è stato esaminato in questo riguardo che il succo dell'intestino tenue; e non sappiamo se l'emulsione dei grassi si continua nelle parti inferiori dell'intestino. Non possiamo dire nulla sulla quantità di grasso che può digerire il succo intestinale, perchè ci mancano ancora nozioni speciali sulla sua secrezione in molte parti dell'intestino. La sostanza emulgente di questo succo è una materia albuminoide che nel succo normale forma una soluzione molto densa.

Non diremo nulla delle trasformazioni non digestive dei differenti prodotti che si versano nel canale alimentare, nè dei cambiamenti delle materie non digestibili che si trovano nell'intestino, perchè questi punti non appartengono più alla vera digestione, e non hanno un vero interesse pel fisiologo e pel medico.

DIGESTIONE (*farm.*). — Operazione che si eseguisce allo scopo di estrarre le parti utili solubili da certe sostanze, per separarle dalle parti inerti, e talvolta da qualcuna che sia nociva o per la preparazione susseguente, o per natura propria.

Fig. 153.



La digestione si compie a caldo, a temperature diverse, cominciando da un blando calore, e crescendo fin presso a bollitura, senza che si raggiunga il punto del bollire. Si adopera un liquido come solvente, per lo più l'acqua, l'alcole e l'etere, o mescolanze della prima col secondo, o del secondo col terzo; e vi si suole mantenere immersa la sostanza da esaurire, al grado voluto di scaldamento, per un tempo che la pratica abbia insegnato come sufficiente all'uopo.

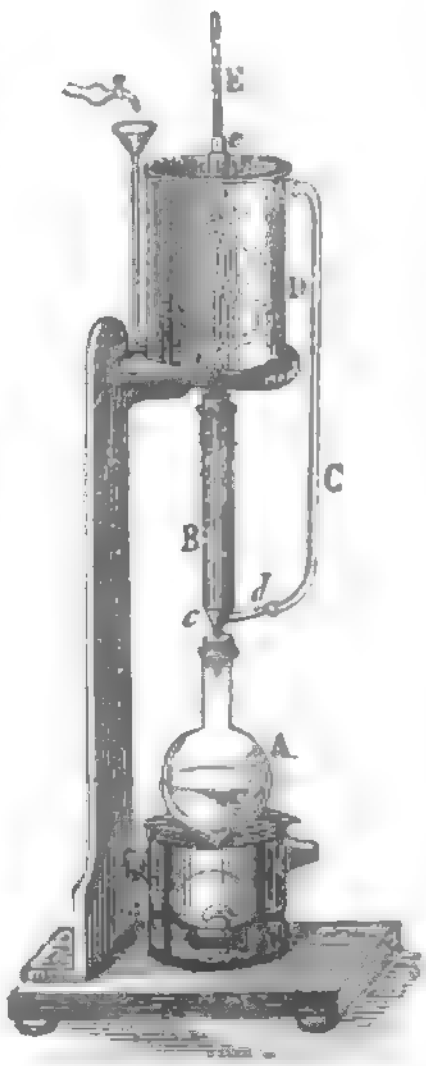
Le digestioni si fanno o nella cenere calda, o presso un fuoco mite, od in bagno maria, ovvero in bagno di sabbia o di arena, od anche al sole, od in istorta. Il vaso adoperato dev'essere coperto, acciò il solvente non isminuisca di troppo per la evaporazione, e qualora si tratti di liquidi molto volatili e costosi, e di sostanze contenenti principii attivi di facile dissipazione, conviene valersi di apparecchi

speciali, disposti per modo che le parti volatili, di mano in mano che svaporano, si condensino in liquido di nuovo e ricadano nel recipiente. Tali sono il digestore di Payen (fig. 153) e quello di Kopp (fig. 154), nei quali si vede come il liquido volatile, alcole od etere, che s'inalza dal pallone A sale a refrigerarsi in C (fig. 153) ed in D (fig. 154), ed ivi ripiglia lo stato di prima e ridiscende al basso.

In cambio di questi apparecchi speciali si può anche far uso di un semplice refrigerante a reflusso, ossia di un recipiente di Liebig, inclinato verso il pallone in cui si compie la digestione.

La digestione si preferisce alla macerazione ed all'infusione allorquando non basta il contatto a freddo del solvente colla materia da esaurire perchè gli ceda i principii solubili, e neppure sia sufficiente un solo momentaneo scaldamento, o il versare il liquido caldo sulla materia. In generale poi si prescieglie in cambio della decozione, essendosi oramai avvertito dai più esperti farmacologi, come per la continuata bollitura (meno pochi casi eccezionali) non si giunga a sciogliere maggior copia di principii di quello che si faccia colla digestione; che anzi si ottenga l'effetto pernicioso di far disperdere le parti volatili, alterare le fisse, e indurre certe combinazioni fra i principii misti, per cui rimanga diminuita l'efficacia del prodotto.

Fig. 154.



La digestione torna vantaggiosa ogni qual volta le parti da sciogliere siano molto coerenti, e perciò passino lentamente in soluzione, ovvero si trovino imprigionate fra altre parti insolubili, che solo col tempo si lascino permeare ed ammorbidire dal liquido, e quindi gli diano passo a penetrarle fino nel centro, e così adempiere al suo uffizio.

Per estensione di significato, gli autori sogliono chiamare anche digestioni le macerazioni sebbene eseguite a temperatura ordinaria; ma il contesto del discorso conduce chi legge a indovinarne il vero significato.

DIGITALACRINA (*chim. gen.*). — Nome dato da Walz ad una sostanza acre ch'egli ottenne dalla digitalina grezza, esaurendola coll'etere, ed a cui assegnò la formola $C^{44}H^{30}O^{3}$. In appresso fu verificato ch'era una mescolanza di più materie. Sciolta nell'alcole, trattata coll'acetato basico di piombo per separarne la materia colorante, svaporando il feltrato, lavando il residuo dapprima con acqua ammoniacale, indi con alcole freddo, e sciogliendolo nell'alcole bollente, Walz ne conseguì un corpo in laminette perlacee, che fu detto *acido digitaloico*, $C^{44}H^{32}O^{8}$, solubile nell'etere e nell'alcole, insolubile nell'acqua.

La digitalacrina contiene anche un corpo resinoso o grasso, precipitabile dall'acetato basico di piombo. Decomponendo il composto piombico, stemperato nell'alcole, con acido solfidrico, ponendo a svaporare il precipitato, ne rimase una resina, in isquammette cristalline e scolorite, fusibile in liquido oleoso, della formola $C^{25}H^{46}O^{4}$, che Walz considerò come un gliceride, sebbene non ne ritraesse glicerina, ed a cui diede il nome di *digitaloina*.

DIGITALE (*chim. gen.*). — Genere di piante appartenenti all'ordine naturale delle *scrofulariacee*. Fra tutte le specie, la *digitalis purpurea* è meglio conosciuta, la cui parte erbacea è usata in medicina come diuretico, e come temperante gli effetti della circolazione.

Furono fatte molte analisi su questa pianta, e se ne estrassero parecchi principii di costituzione dubbia, oltre ai soliti componenti delle piante, zucchero, amido, albumina, sostanze grasse, ecc.

Tali principii sarebbero la *digitalina*; la *picrina*, che si scioglierebbe nell'etere dall'estratto acquoso della digitale; la *sceptina*, sostanza estrattiva ed acre che l'etere non toglie dall'estratto acquoso; l'*acido antirrinico*, trovato da Morin nella digitalina commerciale; la *digitalosmina* e l'*acido digitalissico*, che fu riconosciuto per acido valerianico; la *digitalina*, la *digitasolina*, la *digitalamina*, la *digitaloina* e l'*acido digitaloico*. Non si può dire se questi corpi siano veramente sostanze particolari, o se non si ottenessero che impuri, e perciò risultino da un misto di più materie. Nondimeno credemmo utile di descriverli in quest'Opera ad uno ad uno, dacchè quelli esaminati da Walz diedero risultati analitici concordanti colle formole, e dacchè meritano senza fallo uno studio più accurato. In DIGITALINA sarà riferito ciò che si conosce di più moderno intorno al principio attivo della digitale.

Buchner avrebbe estratto dai semi della digitale purpurea 3 per 100 di digitalina, cioè più che nella pianta, 40 per 100 di un olio essiccativo, il quale terrebbe seco la digitalina in combinazione. Le cassule dei semi ed il calice dei fiori non diedero che 0,3 di digitalina.

Digitized by Google

Walz ricavò per distillazione dalla *digitalis lutea* la *digitalosmina*, un acido particolare, grasso e volatile, *acido digitalissico*, isomerico o identico coll'acido valerianico, dell'*acido formico*, dell'*acido acetico*, della *digitalina*, della *digitalamina* e della *digitasolina*.

DIGITALE (*farm.*). — È la *digitalis purpurea* o digitale purpurea delle farmacie, bella pianta, appartenente alla famiglia delle scrofulariacee, crescente nei boschi poco fitti, sulle colline e montagne in Italia, Francia ed altri paesi d'Europa. Ha stelo semplice, dritto, cilindrico, un tantino angoloso, tomentoso, bianchiccio, talvolta rossigno, alto da 60 centim. ad 1 metro circa, con foglie alterne, oblunghe, acute, decorrenti lungo il peziolo, grandissime verso la radice, e meno ampie gradatamente salendo sullo stelo, denticolate o sinuose negli orli, bianchiccie e tomentose al di sopra, di un verde chiaro al di sotto. La radice è bianca; i fiori sono grandi, purpurei, peduncolati, numerosi, pendenti dal lato medesimo, e che formano all'estremo superiore dello stelo una lunga spica o grappo semplice. La corolla di colore porpora chiaro, con macchiette o punti neri nell'interno, è ristretta al basso, rigonfia e dilatata nella parte superiore, ed ha nell'aspetto la forma di un dito di guanto.

Il frutto è una cassula ovoide, alquanto puntuta, bivalve; i semi sono piccolissimi, oblunghi e numerosi.

Tutte le parti della pianta furono sperimentate in medicina; al presente si usano le sole foglie, come più efficaci, quantunque alcuni autori attribuiscano non meno di virtù ai semi ed ai fiori.

La digitale fu collocata da lungo tempo tra i veleni ed i rimedii, e come tale fu ricordata da Van Helmont, da Boerhaave e da Haller. Nel 1775 Withering, medico inglese, ne fece conoscere il valore idragogico, e Cullen più tardi ne scoperse l'azione temperativa sulla circolazione sanguigna. Fuschius le diede il nome che porta, per la forma digitata dei suoi fiori.

Fiorisce in giugno, e matura i semi in settembre. Nelle farmacopee e nei trattati speciali è consigliato di fare la raccolta delle foglie nel tempo della fioritura, ma, stando allo Schneider, torna meglio che ciò si eseguisca tra l'agosto ed i primi di settembre, poichè, avendo istituito il confronto tra l'infusione delle foglie del giugno, non n'ebbe che uno scarso precipitato col tannino, mentre l'infuso delle foglie raccolte più tardi riuscì più colorato, di odore e sapore più manifesti, e fornì un precipitato copioso col tannino. Falken avrebbe riconosciuto che allorquando le foglie della digitale danno un'infusione acquosa, la quale non s'intorbida entro 15 minuti con una soluzione di ferrocianuro di potassa, è da rigettare.

I migliori dissolventi dei principii attivi della digitale sono l'acqua e l'alcole; l'etere rettificato non ne estrae che quasi la sola clorofilla.

La digitale è un medicamento gagliardo e fa diminuire considerevolmente le pulsazioni del cuore, rallentando la circolazione, onde si adopera come sedativo nelle palpitazioni e negli aneurismi del cuore e dei grossi tronchi vascolari. È pur anco un forte diuretico, e suole essere associata, come tale, alla scilla, al calomelano ed al nitro. Fu pure usata nell'asma, nella gotta, nella tisi, nelle emorragie, nelle febbri. Sembra che la sua azione si vada accumulando nell'economia animale, di modo che si palesi perniciosamente dopo un certo tempo; da ciò la necessità di amministrarla colle debite precauzioni, e di vigilare l'infermo. A dose elevata riesce venefica.

Si dà in polvere alla dose di 5 centigr. ad 1 gr., conservandola in vasi ben tappati e riparati dalla luce; in infusione fatta con 5 gr. di foglie ed 1 litro di acqua; in estratto acquoso ed alcolico; in tintura alcolica ed eterea.

L'*estratto acquoso* si prepara con 1 p. di foglie secche ed in polvere grossolana, e con 8 p. d'acqua. Si fa infondere per 12 ore la polvere con $^3/_4$ dell'acqua prescritta; si spreme per tela; si versa sul residuo l'acqua rimanente: si lasciano deporre le infusioni; si concentra la prima fino a consistenza sciloppo sa; in allora si aggiunge la seconda e si riduce ad estratto.

Per l'*estratto alcolico* si prendono 1 p. di digitale secca e polverizzata e 5 p. di alcole di 60° centes.; si opera nell'apparecchio di spostamento, dapprima inumidendo coll'alcole la polvere, e digerendo per due ore, indi lisciviando col rimanente; infine scacciando coll'acqua l'ultima porzione dell'alcole. Si ricupera l'alcole per distillazione e si concentra ad estratto.

La *tintura alcolica* si fa con 100 p. di digitale secca ed in polvere grossolana, e tanto di alcole di 60° centes. da raccogliere 500 p. di prodotto, procedendo in apparecchio di spostamento; la *tintura eterea* con 100 p. di digitale e 500 p. di etere della densità di 0,76, valendosi dell'apparecchio speciale di spostamento per la preparazione della tintura eterea.

Lo *sciloppo* si fa scaldando a bollitura 100 gr. di sciloppo semplice, aggiungendo 25 gr. di tintura alcolica di digitale, e seguitando a bollire finchè il liquido sia ridotto di nuovo a 100 gr.; in allora si mesce con altri 900 gr. di sciloppo semplice.

DIGITALE (FALSIFICAZIONI DELLA) (*farm.*). — Le foglie di digitale sono talora falsificate con foglie di verbasco, di consolida maggiore, di borragine, e soprattutto con foglie di *inula conyza* o conizza squarrosa. È più frequente, perchè meno facile ad avvertirsi, la falsificazione colle foglie di questa ultima pianta.

Digitized by Google

Pertanto gioverà una descrizione minuta delle foglie di digitale per avere il massimo numero di caratteri differenziali.

Le foglie di digitale sono ovali oblunghe, di dimensioni varie; le dimensioni più grandi per il lembo sono di 25 cent. di lunghezza per 12 di larghezza; però la digitale che cresce spontanea sulle Alpi difficilmente ha foglie così ampie anche alla base. Il peziolo delle foglie ha una lunghezza un poco minore della metà del lembo. L'estremità di quest'ultimo è debolmente acuminata, ed esso verso la base si restringe a grado a grado, prolungandosi in forma di piccole ale a lato del picciuolo. Questo è colorato in porporino verso la base; sulla faccia superiore ha un solco ad angolo acuto ed ha un angolo saliente alla parte inferiore, il quale si prolunga lungo il lembo fino alla sommità della foglia. Il margine del lembo ha grosse dentature ed è un poco ondulato. La pagina superiore è verde nelle foglie adulte ed è biancastra in quelle giovani, pel gran numero di peli corti e di aspetto argentino di cui è coperta. Le nervature sono segnate distintamente per essere più profonde del parenchima. Tutta la foglia è dolce al tatto, perchè i peli sono molto teneri.

La pagina inferiore è tanto più biancastra quanto più sono giovani le foglie, e le nervature sono segnate in rilievo in modo assai distinto.

Le foglie della borragine e della consolida, invece, sono aspre al tatto ed hanno forme assai diverse, come di forme diverse sono le foglie del verbascò, le quali, anche quando sono già adulte, sono più bianche di quelle della digitale, ed hanno aspetto cotonoso; inoltre tutte queste foglie hanno un sapore mucilaginoso e non amaro.

Le foglie della conizza sono pure ruvide al tatto, quasi intiere ai margini, e fregate mandano un odore fetido, inoltre non hanno il sapore amaro della digitale.

Per riconoscere i caratteri delle foglie secche di digitale, giova lasciarle per qualche minuto nell'acqua calda, affinchè si rammolliscano e si possano distendere ed esaminare senza romperle.

Giova poi confrontarle con foglie di digitale di sicura provenienza, il che è facile ai farmacisti, poichè si può in qualsiasi paese coltivare a bella posta qualche pianta di digitale per paragonarne i caratteri con quella che gli erbolai raccolgono nei luoghi ove cresce spontanea.

DIGITALEINA (*chim. gen.*). — Kossmann avrebbe ricavato questa sostanza dal precipitato prodotto dall'acetato basico di piombo nell'estratto acquoso della digitale purpurea. Tale precipitato dapprima fu esaurito con etere, indi fu fatto bollire con alcole, d'onde la digitaleina si depose in forma cristallina.

È poco solubile nell'acqua, solubile facilmente nell'alcole e per nulla nell'etere. Sciolta nell'acqua precipita i sali di piombo, ma non il nitrato di argento ed il solfato ferroso.

Il nome di digitaleina fu dato da Nativelle anche alla digitalina pura (*vedi* DIGITALINA).

DIGITALICO ACIDO (*chim. gen.*). — Acido contenuto nella *digitalis purpurea*, e che si prepara facendo un infuso acquoso delle foglie, concentrandolo a consistenza di estratto, mescolandolo gradatamente con alcole di 92° centes., finchè ne scioglie qualche cosa. Si lascia chiarire il liquido per via di riposo, si decanta la soluzione alcolica, si distilla in bagno maria finchè il residuo acquisti la consistenza di un estratto denso. Si fa bollire con più volte il volume di etere, che discioglie l'acido digitalico e la digitalina, e poi si sbatte con barita caustica il liquido etereo fino a che n'abbia acquistata reazione alcalina; l'acido digitalico precipita in istato di digitalato baritico, e la digitalina rimane in soluzione.

Si lava il precipitato con etere e con alcole per togliere la digitalina, e poi si decompone con acido solforico, in tale maniera che non tutta la barita sia trasformata in solfato. Si feltra il liquido e si svapora fuori del contatto dell'aria; si mesce con alcole concentrato affine di far deporre il sale baritico che non fu decomposto, e si svapora nel vuoto il liquido alcolico, feltrato. In tutte le accennate operazioni importa sovrattutto che si eviti il contatto dell'aria.

L'acido digitalico cristallizza in aghi. Possiede odore suo speciale, che si rende più manifesto per iscaldamento. Arrossa il tornasole ed ha sapore acido. Non è volatile; si fonde facilmente; si colora a calore più elevato di quello della fusione, e incarbonisce senza sviluppo di ammoniaca. È facilmente solubile nell'acqua; la soluzione in breve si fa colorata, e ciò più rapidamente per opera della luce e del calore. È solubile discretamente nell'alcole e la soluzione si conserva meglio; si scioglie meno nell'etere. Espelle l'acido carbonico dai carbonati alcalini.

I *digitalati* sono più facilmente alterabili in contatto dell'aria che non sia dell'acido digitalico libero. Sono solubili i digitalati di potassa, soda, barita, calce, stronziana, magnesia, zinco e sesquiossido di ferro; sono insolubili quelli di piombo, rame, argento e protossido di ferro.

Kossmann diede il nome di *acido digitalico* ad un prodotto che si forma facendo bollire la digitalina con liscivia di soda alquanto diluita. È precipitato dagli acidi in fiocchi bianchi, e cristallizza dalla soluzione alcolica. I suoi sali sono cristallizzabili. Bollito cogli acidi si scinde in digitaliretina ed in glucoso. La sua formola sarebbe $C^{54}H^{96}O^{33}$ ($C = 6$; $O = 8$).

DIGITALINA (*chim. gen.*). — Fu dato questo nome al principio attivo della digitale, e fu studiato da parecchi chimici, Le Royer, Lancelot, Trommsdorff, Henry, Homolle e Quevenne, Walz, Delffs, Kossmann

Digitized

e Nativelle. Il processo più usuale in addietro per prepararla consisteva nell'esaurire con alcole le foglie della digitale; concentrare ad estratto per evaporazione, trattare il residuo sciloppo coll'acido acetico, decolorare col carbone animale, trattare col tannino il liquido scolorato, con che la digitalina precipita in istato di tannato, e decomporre questo coll'ossido di piombo. Decolorando ancora col carbone animale e ripigliandola coll'etere si ha cristallizzata.

Delffs e Walz avendo verificato che ottenuta per tal modo non era pura, proposero di purificarla, il primo con lavacri di alcole di 70° centes. e ridisciogliendo il residuo nell'alcole di 85° centes. e bollente, d'onde si deporrebbe pura; il secondo valendosi dell'etere, che ne scioglie la digitalacrina, poi dell'acqua, che ne scioglie la digitasolina, onde la digitalina rimane purificata.

Homolle e Quevenne ne fecero uno studio particolareggiato, e stabilirono con precisione e indagini faticose quali ne siano le proprietà fisiologiche e terapeutiche. Il processo di Homolle per ottenerla consiste nell'esaurire con acqua le foglie secche della digitale in apparecchio di spostamento in modo da avere 600 p. di soluzione da 100 di digitale; scolorire la soluzione acquosa col sottoacetato di piombo (50 p.), feltrare, aggiungere carbonato di soda (8 p.) finchè non formi più precipitato; feltrare e versare soluzione di fosfato di soda ammoniacale (4 p.). Dopo avere feltrato di nuovo si aggiunge tannino (8 p.) affine di precipitare la digitalina; si raccoglie su feltro il tannato di digitalina, si lava, si mesce umido ancora con litargirio in polvere (5 p.). Si pone fra carta bibula la pasta umida, si secca nella stufa, si polverizza e si esaurisce con alcole di 90° c. entro apparecchio di spostamento, il quale s'impadronisce della digitalina che rimane impura peranco. Si scolora col carbone animale (10 p.), si feltra, si svapora, si scioglie il residuo (già lavato con acqua) in altro alcole bollente; si feltra ancora e si svapora: la digitalina rimane in forma granulosa e mammellonare. Si lascia sgocciolare e si secca; si ripiglia per due volte con alcole concentrato e bollente; si svapora; si esaurisce con acqua distillata e si riprende con alcole di 90° centes. Se ne fa una soluzione cloroformica e si svapora a secco.

Il processo descritto fino ad ora appartiene ad Homolle e Quevenne, ed è quello con cui si suole preparare in Francia la così detta digitalina pura. Posteriormente fu modificato dal punto in cui si ottenne il tannato di digitalina; questo si mesce col litargirio in polvere e con carbone animale; si secca; si esaurisce con alcole; si svapora a secco la soluzione alcolica; si lava il residuo con acqua, si secca e si tratta con altro alcole. Si feltra, si svapora di nuovo a secco e si ripiglia col cloroformio. Si feltra la soluzione cloroformica, si svapora e si tratta il residuo 1° con benzina che discioglie la digitalosa e l'acido digitalico; 2° coll'etere puro che s'impadronisce di una materia resinosa; 3° con alcole di 50° centes. che porta via parecchie altre materie estranee; 4° con alcole di 95° che scioglie la digitalina e un poco di materia colorante. Si scolora col carbone animale, si feltra, si pone a svaporazione spontanea, d'onde la digitalina cristallizza in piccoli aghetti e sottili.

Così ottenuta è insolubile nell'acqua, bianca, amarissima, e trattata coll'acido cloridrico si tinge di un bel verde smeraldo, reazione la quale è caratteristica. Contiene di carbonio 62,08, d'idrogeno 8,23.

Nativelle modificò alquanto il processo di Homolle, perchè operando come fu descritto, a suo dire, non si ritrae che in parte la digitalina insolubile, che rimane nel residuo del trattamento acquoso fatto sulle foglie. Egli usò invece il metodo seguente:

Si prendono 100 p. di acqua, 100 p. di foglie di digitale polverizzate grossamente e 25 p. di acetato di piombo cristallizzato. Sciolto l'acetato nell'acqua, vi si stempera la polvere e si fa digerire per dodici ore entro apparecchio di spostamento. Si versa dell'acqua, e si raccolgono 500 p. circa di soluzione acquosa, e le si aggiungono 6 p. di fosfato di soda, a preferenza del carbonato. Si feltra e si aggiunge nel liquido chiaro una soluzione limpida di 12 p. di tannino in 36 p. di acqua. Si produce immediatamente un precipitato voluminoso, il quale si unisce in massa molle ed omogenea. Si decanta il liquido, si lava tre volte con acqua calda il precipitato, si secca, si mesce intimamente con un peso uguale di ossido di mercurio, ridotto in polvere finissima al più possibile. Si aggiungono 6 p. di acqua, e si lascia il misto a digerire per quarantott'ore sotto campana, acciò la disseccazione non si compia troppo sollecitamente e il tannato si scomponga per intero.

Si secca la materia all'aria libera, si riduce in polvere grossa, si mette in apparecchio di spostamento. Vi si calca lievemente e vi si affonde dell'alcole di 93° centes. Ne scola un liquido di somma amarezza e poco colorito. Si continua ad esaurire con alcole caldo, ma il liquido in allora apparisce molto colorato, e per averne il principio attivo incoloro occorre che siano replicate le diverse operazioni che si vennero descrivendo.

La soluzione alcolica ottenuta per ispostamento, senza calore, posta a svaporare in luogo fresco, spontaneamente, fornisce a termine di alcuni giorni dei cristalli bianchi in forma di aghi brevi e separati, che sono di *digitalina insolubile*. Quando l'alcole si dissipò per intero, si fa sciogliere l'acqua madre, sciloppo, in 10 p. di acqua salata; si lascia deporre la parte cristallizzata ed insolubile; si decanta il liquido acquoso e si abbandona all'evaporazione spon-

tanea in recipiente largo e basso. Ne rimane una lacca trasparente, di colore lievemente ambraceo, di sapore acre ed amaro, incristallizzabile, solubile in qualsivoglia proporzione nell'acqua ed inalterabile all'aria: è la *digitaleina amorfa*. Nativelle ottenne 1 per 100 di digitalina solubile ed 1 per 1000 di digitalina insolubile.

Questo processo torna adunque utile per estrarre la digitalina solubile. Il più della digitalina insolubile rimane nei residui. Per conseguirla si prendono 100 p. dei residui secchi derivanti dall'operazione precedente, si stemperano con 100 p. in peso di alcole di 50° centesimali, e si lasciano in digestione per 12 ore. Si versa la materia pultacea in apparecchio di spostamento, e si esaurisce con alcole dello stesso grado, in modo da raccogliere 300 p. all'incirca di soluzione alcolica. Il liquido è colorato assai di un ambra cupo e di sapore amarissimo; gli si aggiungono 4 grammi di acetato di piombo cristallizzato in soluzione, si feltra, e nel feltrato si versa una soluzione di 2 grammi di fosfato di soda: questa fa precipitare il piombo eccedente ed una parte della materia colorante. Si feltra e si mette il liquido all'aria libera, acciò tutto l'alcole si vada dissipando. Svanito l'alcole, si aggiunge al liquido ambraceo e sciloppose 1 p. $^1/_2$ di tannino in soluzione feltrata. Si raccoglie il tannato che precipita, e si tratta come il precedente, tranne che per decomporlo si adopera del litargirio in cambio di ossido rosso di mercurio, perchè s'impadronisce meglio della materia colorante che accompagna la digitalina, e da cui non si può purificare compiutamente se non col mezzo di cristallizzazioni replicate. Col mezzo indicato si ritrae 1 per 100 di digitalina cristallizzabile ed insolubile. Nativelle verificò che tutte le parti della digitale, cioè peduncoli, nervature delle foglie, radici e fiori contengono la digitaleina solubile e la digitalina insolubile, tranne dei semi, nei quali non si riscontra la seconda, mentre vi ha in abbondanza la prima, con insieme una sostanza cristallizzabile, solubilissima nell'acqua, che Nativelle suppone sia un idrato della digitalina insolubile, ed a cui diede il nome di *digitaleina cristallizzata*.

La *digitalina insolubile* è in cristallini leggieri, formati di aghi brevi e associati intorno al medesimo asse; ha sapore amaro fortissimo, persistente, che non differisce da quello della pianta. Scaldandola in cassulina di platino, si fonde in goccioline limpide senza che si colori; poscia imbrunisce, svolge dei vapori bianchi e copiosi, e svanisce in ultimo senza che lasci residuo.

È pochissimo solubile nell'acqua, meno ancora nell'etere; con grande facilità nell'alcole, e tanto più quanto è meno acquoso. L'acido solforico la discioglie in bruno verdognolo che passa al rosso di uva spina col mezzo del vapore di bromo; allungando coll'acqua, il liquido passa al verde smeraldo. L'acido cloridrico a 20° la scioglie, e poco dopo si tinge di un bel verde. Non è sostanza azotata.

La *digitaleina amorfa* è incapace di cristallizzare. Sciogliendola forma un liquido di apparenza gommosa, il quale, posto a svaporare in istrato sottile, si secca in una crosticina poco colorata, che si fende e stacca in isquammette translucide. Macinandola in mortaio si riduce in una polvere bianca, molto acre, amara e che irrita in sommo grado. Scaldandola si fonde senza che si colori, poi imbrunisce. Si discioglie in qualsivoglia proporzione nell'acqua. Nell'alcole debole si discioglie appena; quasi nulla nell'alcole concentrato; nulla nell'etere. L'acido cloridrico a 20° la discioglie e si tinge di bruno verdognolo. Non contiene azoto. Analizzandola vi si trovò C = 54,72; H = 9,22.

In riassunto, nella digitale si contengono tre principii diversi, ma due certissimamente, cioè la digitalina insolubile e cristallizzabile, e la digitalina amorfa e solubile. Differiscono fra di loro per composizione chimica e per diversa proprietà; sono ambedue amarissime, ambedue tossiche e di una intensità quasi uguale. L'azione venefica della digitalina si esplica specialmente sul cuore, come pure quella della digitaleina amorfa, quale fu sperimentata dal dottore Vulpian.

La cognizione di questi due principii, di ugual sapore e di uguale azione fisiologica, spiega probabilmente come in commercio si abbiano due digitaline ugualmente attive: la digitalina di Homolle e Quevenne, insolubile; quella detta *digitalina di Germania*, solubile per buona parte nell'acqua. La seconda potrebb'essere nient'altro che la digitaleina amorfa.

Homolle, che ebbe a studiare la digitalina solubile derivante dalle fabbriche tedesche di prodotti chimici, riuscì a separarla in due prodotti principali, cioè: 1° in prodotto amaro, insolubile nell'acqua, e possedente proprietà venefiche potentissime; 2° in prodotto poco amaro, solubile nell'acqua e meno efficace del precedente sull'economia animale.

Le cose fino ad ora esposte danno a conoscere ciò che di meglio accertato si conosce intorno alla digitalina; ma non vogliamo tacere che molto resta da esplorare per determinarne la vera natura. Un fatto è certo, che non è azotata; ma circa alla formola con cui rappresentarla si rimane nel dubbio. Kossmann la rappresentò con $C^{54}H^{90}O^{30}$, e Walz e Delffs con $C^{22}H^{38}O^{9}$.

Ludwig e Delffs riconobbero che qualora si faccia bollire cogli acidi minerali, si sdoppia in modo che ingenera una sostanza capace di ridurre il liquido cupro-potassico. Kossmann avrebbe trovato che per la bollitura coll'acido solforico diluito si scinde in

Digitized by Google

digitaliretina ed in glucoso, a norma della formola da lui assegnatale:

$$\underbrace{C^{54}H^{90}O^{30}}_{\text{digitalina di Kossmann}} + 4H^2O = \underbrace{C^{30}H^{52}O^{10}}_{\text{digitaliretina}} + \underbrace{4C^6H^{12}O^6}_{\text{glucoso.}}$$

Walz avrebbe verificato che nella bollitura coll'acido solforico diluito, per una parte si divide in *paradigitaletina* ($C^{22}H^{34}O^7$) ed in acqua $2H^2O$; parte si disgiunge in glucoso o *digitaleretina* ($C^{16}H^{26}O^3$, stando alla formola ch'egli attribuì a questo prodotto).

$$\text{I.}\quad \underbrace{C^{22}H^{38}O^9}_{\text{digitalina di Walz}} = \underbrace{C^{22}H^{34}O^7}_{\text{paradigitaletina.}} + 2H^2O$$

$$\text{II.}\quad C^{22}H^{38}O^9 = C^{16}H^{26}O^3 + C^6H^{12}O^6.$$

Comunque sia, dalle decomposizioni accennate pare indubitabile che appartenga alla classe dei glucosidi come la colocintina, ma rimane eziandio da stabilire quali realmente, oltre al glucoso, siano gli altri prodotti di sdoppiamento a cui dà origine.

Dicemmo di sopra che il commercio fornisce due digitaline principalmente, l'insolubile che si prepara col metodo di Homolle o con quello di Nativelle, fornita dalle fabbriche francesi di prodotti chimici, e la solubile, che deriva dalla Germania. Ma è da notare che allorquando si provvede la digitalina da sorgenti diverse, comunque la derivazione, torna difficile che paragonandole si riscontrino di perfetta somiglianza e riducibili ai due tipi principali che mentovammo.

Goethals, il quale si occupò della digitalina con molta accuratezza per determinarne i caratteri principali, n'ebbe non meno di quattro qualità differenti. « Spiegasi agevolmente, scrisse egli, come siano moltiplicati gli errori e le confusioni sulla digitalina e circa a' suoi caratteri chimici, qualora si consideri che si hanno differenze essenziali tra le varie digitaline fornite dal commercio..... Io me ne procurai da quattro parti diverse; da ciascuna fabbrica mi fu venduta col titolo di digitalina pura; quando fui ad esaminarle mi accertai che ciascuna possedeva dei caratteri chimici essenzialmente discordi da quelli osservati negli altri campioni.

« Il primo campione aveva l'aspetto e la forma di una polvere quasi bianca; era solubile nell'acqua e nell'alcole, e la soluzione acquosa non precipitava col tannino. Trattandolo coll'acido solforico concentrato, vi si disciogliva lentissimamente, pigliando color roseo vivissimo. Diluendolo con acqua non vi appariva il mutamento dal roseo al verde (come si afferma che succede nella detta reazione per la digitalina), chè anzi succedeva uno scoloramento perfetto, con tarda posatura di una polvere bianca.

« Il secondo campione aveva forma di piccoli massi di un giallo vivace, frammisti a grumetti di un giallo più pallido. Esponendolo all'aria, ne assorbiva l'umidità e si trasformava prontamente in una materia vischiosa, fluente, che in ultimo diveniva liquida affatto. Era solubilissimo nell'acqua e nell'alcole; la soluzione acquosa precipitava in copia col tannino, ed il precipitato era giallo; trattato coll'acido solforico concentrato vi si disciogliva assumendo una tinta rosso-bruna, che l'acqua faceva volgere ad un verde sporco, il quale passava poi rapidamente al giallo cupo.

« Il terzo campione era non cristallizzato, di un giallo pallido, solubile nell'acqua e nell'alcole, che pigliava un rosso di giacinto in contatto dell'acido solforico concentrato, passando al verde coll'aggiunta di acqua. Trattandone col tannino la soluzione acquosa, n'ebbi un precipitato abbondante, il quale si discioglie nell'alcole quando è di precipitazione recente.

« Il quarto campione sarebbesi supposto dall'apparenza che fosse digitalina somigliante alla precedente; se non che si sciolse pochissimo nell'acqua. Coll'acido solforico concentrato si scioglieva in un rosso sporco, e l'aggiunta dell'acqua produceva colorimento maggiore. Sebbene solubile appena nell'acqua, tuttavolta la debole soluzione ottenutane pigliava un rosso di mattoni coll'acido solforico; provata col tannino s'intorbidava appena, senza che producesse un precipitato apprezzabile ».

Le differenze considerevoli che furono descritte dal Goethals provano chiaramente quanto si debba procedere a rilento nell'accogliere le digitaline del commercio, sebbene smerciate come pure, qualora non si sperimentino coi reattivi appropriati e se ne accertino le proprietà. E siccome, in generale, per gli altri prodotti chimici uscenti dalle fabbriche in grande non si verificano tali e tante discrepanze quante si notano per la digitalina, ciò fa presupporre che nella preparazione bastino lievi modificazioni o trascuranze nel modo di operare per indurvi decomposizioni ed alterazioni sì profonde, da riuscire a prodotti troppo dissomiglianti.

Hepp di Strasburgo osservò, pochi anni sono, che le foglie invecchiate della digitale fornirono in copia maggiore la digitalina solubile, in confronto delle foglie fresche; il Goethals volle sottoporre a controprova l'asserto dell'Hepp, e con foglie fresche, poscia di uno, due o tre anni, riuscì costantemente al medesimo risultato.

La digitalina in soluzione acquosa o stemperatavi soltanto soggiace in breve a fermentazione (probabilmente la digitalina impura), perde l'amarezza che le è propria, mentre dal liquido si vanno svolgendo bolle gasose.

DIGITALINA (*farm.*). — Si hanno due qualità di digitalina, la solubile o digitalina di Germania, e la insolubile o digitalina francese.

La prima è solubile facilmente nell'acqua; la seconda scarsamente in questo veicolo, ma con somma agevolezza nell'alcole. Ambedue di sapore amarissimo e fornite di azione molto gagliarda, tanto che l'usarle richiede somma circospezione. Sparse in particelle polverose nell'aria, provocano starnuti violenti. Operano come fa la digitale, ma con forza assai più potente. Homelle e Quevenne verificarono che 4 milligr. di digitalina corrispondono per l'attività a 40 centigr. di foglie secche di digitale, onde, stando alle loro esperienze, possederebbe un'energia centupla della pianta d'onde si estrae. Il dottore Stadion di Kiew non le trovò che una virtù trenta volte maggiore della digitale in natura.

Per amministrarla occorrono speciali avvertenze: dosarla cioè sicuramente; e sembra che la forma di granuli (1 milligr. per granulo) sia la più appropriata, tanto per non oltrepassare la dose prescritta, quanto per la certezza della loro perfetta solubilità nei sughi gastrici.

Per la loro preparazione si prende:

Digitalina	1 grammo
Zucchero polverizzato . .	49 grammi.

Si mescolano con grande esattezza le due polveri, si bagnano lievemente, tanto cioè da ridurre la materia a consistenza pillolare, operando come si disse in quest'Opera pei CONFETTI MEDICINALI, a pag. 49 del presente volume; si dividono in mille granuli e si coprono di uno strato di zucchero. Per dividerli meglio, in cambio di acqua pura, si usa un'acqua lievemente gommata a formare l'impasto.

Si amministra pure in *tintura alcolica* ed in *sciloppo*.

La *tintura alcolica* od *alcolito* si prepara con

Digitalina	p. 1
Alcole di 56° centesimali . .	» 500.

Contiene 2 milligrammi del principio attivo per ogni grammo del liquido, e si propina in dose da 1 a 3 grammi.

Lo *sciloppo* consta di

Digitalina	p. 0,10
Sciloppo semplice . . .	» 1500,00

Si scioglie la digitalina nell'alcole di 85° centesimali, e si aggiunge allo sciloppo semplice. Per 15 gr. contiene 1 milligr. del principio attivo, e la dose è di 5 a 6 piccoli cucchiai per giorno.

DIGITALINA e DIGITALE (*chim. tox.*). — Non è raro il fatto che succedano avvelenamenti per opera della digitale o della digitalina; ma sogliono avvenire a caso piuttosto che per somministrazione maliziosa. Il più delle volte è provocato dall'ingerire dosi soverchie delle foglie in polvere, o di tintura, o d'infuso, o di estratto, sia per poca prudenza del curante, sia per errore dell'ammalato, che piglia in una volta ciò che andrebbe diviso in più, od ingerisce un preparato da usare per l'esterno.

Se la digitale, qualunque sia la forma in cui fu prescritta, si dà a dosi crescenti e soverchie, i sintomi dell'avvelenamento tardano a manifestarsi, cioè dopo alcuni giorni della cura incominciata, cioè da sei, otto, dieci ed anche quindici giorni; ma in quei casi nei quali fu ingollata in una volta soltanto, come sarebbe, per errore, di 30 a 40 gr. di tintura ordinata per frizioni, in allora non tardano a farsi palesi dopo una o due ore, ed in qualche caso dopo una mezz'ora soltanto.

Circa alla digitalina, bastano dosi tenui per indurre effetti funesti, dacchè, come si disse in DIGITALINA (*farm.*), essa possiede un'efficacia che si valuta al centuplo, od almeno al trentuplo di quella della digitale di ottima qualità; che anzi sembra, per la sua potenza venefica, essere stata talvolta amministrata con intendimento perverso.

Allorchè avvenga che il perito chimico sia chiamato per verificare il caso di un supposto avvelenamento per mezzo della digitale o della digitalina, egli si trova a fronte di un problema difficile da risolvere, poichè non si hanno nè reazioni, nè proprietà chimiche così ben definite e sicure del principio attivo, da cui potersi dedurre con tranquillità d'animo che si tratta realmente di esso.

Otto, nella sua *Istruzione per la ricerca dei veleni*, assegna i seguenti caratteri alla digitalina: « Quella polvere giallognola, dice egli, che porta in commercio il nome di digitalina, non ha le qualità di alcaloide, nè può essere paragonata a veruna delle basi organiche naturali, tranne per la reazione col tannino, in quanto che forma col medesimo un precipitato insolubile. Nell'acqua dà una soluzione torbida (1), la quale se non è troppo diluita precipita copiosamente col detto tannino. Gli acidi non ne accrescono la solubilità; chè anzi coll'acido solforico ed il cloridrico la soluzione acquosa fornisce un precipitato fioccoso. Si scioglie copiosamente nell'alcole, e in parte soltanto nell'etere, e la soluzione eterea, posta a svaporare, lascia a residuo una materia di aspetto resinoso. L'acqua resa alcalina la scioglie quasi compiutamente; inacidita e dibattuta coll'etere, la digitalina passa in questo solvente, ma non per intero. Scaldata coll'acido cloridrico concentrato, fornisce una soluzione verde e bruna, e diluendo con acqua, svolge un odore speciale, soave, somigliante a quello dell'infuso di digitale; odore che si fa palese più chiaramente quando si fa bollire la digitalina coll'acido solforico diluito. I residui che rimangono dalla evaporazione delle sue soluzioni

(1) Otto si riferisce alla digitalina di Germania o digitalina solubile.

danno lo stesso odore, quando sono umidi ancora.

Allorquando con una bacchetta di vetro si scioglie in cassulina di porcellana od in vetrino da orologio un grano di digitalina nell'acido solforico concentrato, indi gli si mesce con ispecillo intriso nell'acqua satura di bromo (l'acqua bruna che soprannuota al bromo sottostante), si sviluppa una tinta di un rosso violaceo. È un colore che fa sovvenire quello dei fiori della digitale purpurea, ed apparisce tanto più schietto quanto meno si adoperò di digitalina e più di acido solforico, e quanto più l'acido fu imbrunito agendo sulla sostanza. Tale reazione, aggiunge l'Otto, è realmente caratteristica, poichè Herbst non ne trovò di uguali che per la delfinina, la quale ha poi di diverso dalla digitalina, che non trapassa nell'etere dalla soluzione acquosa acida. Devesi avvertire frattanto di non adoperare l'acqua bromata in esuberanza; più la digitalina sarà in tenue proporzione, più dovrà essere sottile lo specillo che si bagna nell'acqua bromata. Se fosse in certa copia, torna meglio di replicare più volte lo sperimento collo specillo ribagnato nell'acqua suddetta.

Quanto ai caratteri della digitalina di Homolle e Quevenne, ecco ciò che ci fu dato di raccogliere. Ha l'aspetto di una vernice secca, giallognola, di aspetto resinoide, facilmente riducibile in polvere di un giallo pallido. È amarissima, lievemente solubile nell'acqua fredda, in buona quantità nella bollente, che tinge di un giallo vivace, e d'onde non si depone per raffreddamento senza che si dimostri alterata. È solubilissima nell'alcole debole e concentrato; nell'etere quasi nulla. 100 parti di etere puro ne disciolgono soltanto gr. 0,34: per poco tuttavia che contenga di alcole, la capacità a discioglierla cresce notevolmente, finchè basta $^1/_{10}$ di alcole perchè l'etere la sciolga in totale.

È solubile facilmente nel cloroformio, nello spirito di legno ed eziandio nella glicerina quando non sia troppo concentrata. Non si scioglie negli olii grassi ed essenziali, nella benzina e nel solfuro di carbonio.

Scaldandola si rammollisce a 100° e comincia a colorirsi verso i 180° senza che si fonda; al di sopra di 200° si scompone per intero, tumefacendosi. Sciolta nell'acqua, nell'alcole o nell'etere non manifesta reazione nè acida nè alcalina; non si combina cogli acidi diluiti e neppure cogli alcali; ma soggiace per parte loro a scomposizione, e ciò in particolare quando interviene il calore. Gli alcali in ispecie ne distruggono a poco a poco l'amarezza.

Ridotta in polvere e trattata coll'acido solforico puro e concentrato, dapprima si fa di un nero bruno, e sciogliendosi piglia un colore rosso di giacinto, che pende pur sempre al cupo. Diluendo con tre o quattro volumi di acqua, il liquido passa al verde, e depone a poco a poco una polvere della stessa tinta, e la soluzione, mentre la polvere si depone, passa al giallognolo.

Se, in cambio di sperimentare coll'acido solforico a freddo, si scalda lievemente l'acido, s'imbruna, e si svolgono acido solforoso ed acido carbonico. L'acido fosforico sciloppose non la discioglie; se non che, a termine di due o tre giorni, n'acquista un colore verdognolo. L'acido acetico la discioglie senza che si colori. L'acido nitrico l'aggredisce vivamente con isviluppo di vapori rutilanti, e la tinge di un bel giallo arancione, che passa al giallo dorato permanente; se ne forma dell'acido ossalico ed un acido analogo al picrico, se non sia identico (Tardieu e Roussin).

Quando la digitalina fu precipitata più e più volte coll'etere alcolizzato o col cloroformio, e poi si tratta coll'acido cloridrico concentrato, vi si scioglie in verdognolo; e il coloramento è tanto più manifesto quanto più la sostanza è impura. E di fatto, se prendasi a purificarla con successive operazioni, indi si provi di mano in mano coll'acido suddetto, si vedrà che, più va sceverandosi dalle materie estranee, dà sempre più appariscente la reazione accennata.

Lefort aveva asserito che nell'azione dell'acido cloridrico la digitalina svolge l'odore che è proprio della polvere di digitale; ma altri chimici avendo replicato la prova tanto coll'acido cloridrico gasoso, quanto col liquido e concentrato, non ottennero manifestazione di altro odore tranne di quello dell'acido stesso.

Se facciamo il confronto tra i caratteri principali delle due varietà di digitalina, ci avvedremo che, oltre alla diversa solubilità nell'acqua, occorre qualche altra differenza, tra cui quella di svolgere l'odore dell'infuso di digitale nella digitalina solubile, mentre nella insolubile, come attestano Tardieu e Roussin, manca assolutamente.

Grandeau osservò che la digitalina insolubile, esplorata in certa copia coll'acido solforico puro, si colora in bruno, mentre che, trattata per una tenuissima quantità (quale rimane da alcune gocciole di soluzione acquosa evaporata) collo stesso acido, dà un coloramento roseo, simile a quello dei fiori di digitale. Vide pur anco che, bagnata dell'acido stesso concentrato, ed esposta ai vapori di bromo, si tinge immediatamente di violaceo, dal tono della viola del pensiero a quello della viola di malva, a seconda della proporzione della sostanza. Basterebbero all'effetto 5 milligr. di digitalina.

Tardieu e Roussin contraddicono alla sicurezza della descritta reazione. Eglino si procacciarono tre varietà di digitalina, due di fabbriche francesi e la terza di fabbrica tedesca, e una parte di una delle prime fu da loro purificata con replicata soluzione nel cloroformio. Coi quattro campioni procedettero a sviluppare il viola coll'acido solforico ed il vapore di

bromo, ponendosi in condizioni uguali, e tra di essi, uno solo (cioè una delle digitaline di origine francese) diede le colorazioni designate dal Grandeau; la digitalina purificata passò al vinoso sporco; le altre due al rosso di marroni. Ma ciò che più si deve considerare, una parte della digitalina che aveva corrisposto per la reazione, essendo stata mista con una stilla piccolissima, quasi infinitesima, di siero del sangue, cessò di produrre la colorazione violacea; mentre ottennero un viola fugace, quantunque bene determinato, coll'acido solforico ed il vapore di bromo sulla saliva, sul sugo gastrico, sull'urina, lo sperma, il muco ed i sughi di varie piante.

Esaminando il tannato di digitalina conobbero che lievemente si scioglie nell'acqua, a cui trasfonde sapore amarognolo, e copiosamente nell'alcole concentrato e diluito.

Col bicloruro di mercurio, coll'ioduro di potassio iodurato, col doppio ioduro di potassio e mercurio, col percloruro di ferro, col nitrato d'argento, col bicromato di potassa, coll'acetato basico e neutro di piombo, coll'acido solfo-molibdico non ebbero reazioni nè precipitati dalle soluzioni di digitalina.

Tardieu e Roussin opinano che la digitalina, per la tendenza a sdoppiarsi in contatto degli acidi e degli alcali diluiti, e pel sospetto legittimo che si alteri o spontaneamente, e durante la preparazione, o per influsso dei liquidi ed umori coi quali rimane in contatto, e dei solventi per estrarla, non possegga tale stabilità da fare a fidanza allorchè si voglia separare dai visceri dal sugo gastrico, e materia vomitiva, in cui si dubiti che sia contenuta, o come apportatavi dalla digitale in natura, o perchè fu somministrata in uno degli stati onde è fornita dal commercio.

Fu proposta la dialisi come mezzo per disgiungerla dalle sostanze colloidali (albumina, muco, materie estrattive, ecc.) colle quali fosse commista; ma Roussin verificò in proposito, che essa non si diffonde attraverso la membrana dializzatrice come fanno i cristalloidi, rimanendone la parte maggiore al di sopra, e la minore attraversando la membrana.

Dalle cose fino ad ora discorse i due tossicologi nominati vennero a conchiudere, che nel caso di cercarla per avvelenamento accaduto, il perito non deve appoggiarsi nè ad una nè ad altra delle reazioni descritte dagli autori siccome speciali e determinate per essa, ma che torna necessario di giovarsi di altri mezzi, quelli cioè di sperimentare sugli animali come agisce fisiologicamente allorquando sia amministrata da sola, ovvero associata con quelle materie con cui suole essere mescolata traendola dal cadavere, da' vomiti, ecc. Volendo procedere per la via cui danno preferenza, ecco in qual modo si avranno da condurre le operazioni, sì per estrarla che per eseguire le esperienze fisiologiche capaci di dimostrarne la esistenza.

Dapprima, come eglino avvertono, è urgente che se ne impedisca l'alterazione, prevenendo o ponendo ostacolo alle cause che possono provocarla, facendo precedere l'osservazione minuta ed accurata degli organi, col sussidio della lente, per iscoprire il veleno in natura, nel caso che la morte fosse stata prodotta dalla polvere della digitale e non dalla digitalina. Si prenderanno a questo effetto lo stomaco e il tubo intestinale, si stenderanno su lastra di vetro politissima, si fenderanno con taglio per l'intera lunghezza e si esploreranno con una lente di forte ingrandimento, indagando se vi abbiano frustoli della polvere suddetta o pezzetti più grossi delle foglie. Posto che non se ne scopra, si osserverà se lo stomaco appaia tinto di verdognolo, e manifesti odore alcolico e viroso: ciò sarebbe qualora fosse stata ingerita una dose trasmodata di tintura di digitale. Quando l'avvelenamento sia derivato direttamente dalla digitalina, si potrà scorgere od una polvere giallognola, e residui dei granuli, che è la forma farmaceutica con che si prepara per medicamento. In qualsivoglia caso si vegga o polvere verdognola, e polvere gialla, o qualche granello mezzo disfatto, si dovranno raccogliere con accuratezza e mettere in vasettino a parte. Osservazioni somiglianti si replicheranno sulle feci e sulle materie rigettate per bocca, dacchè la digitale od il suo principio attivo inducono replicatamente a vomitare.

Ciò eseguito, si taglieranno gli organi in pezzetti minuti e si introdurranno di mano in mano entro ampio pallone di vetro contenente dell'alcole di 95° centesimali, purissimo, e si scalderanno in bagno maria a 30° c., per 24 ore, agitando di tempo in tempo. Si feltrerà per carta berzeliana, si laverà il residuo con altro alcole fino ad esaurimento compiuto di qualsivoglia materia solubile, si rifeltrerà qualora i liquidi alcolici nel mescolarsi siano intorbidati, e si evaporerà con diligenza in bagno di acqua tepida fino a consistenza di estratto molle. Questo si ripiglierà con alcole di 95° c., si feltrerà e si evaporerà di nuovo.

L'uso di un solvente semplice, puro, che impedisce la decomposizione della digitalina e nulla aggiunge di eterogeneo, rende tranquillo il perito allorchè debba pronunciare il suo giudizio sugli effetti che saranno per risultarne.

Roussin volle provare se si conseguisse meglio lo scopo riducendo a volume minore la sostanza tossica, caso ve ne fosse, con disciogliere l'estratto in pochissimo d'acqua, feltrare e precipitare con soluzione di tannino; ma si avvide che operando per tale maniera si correva il rischio di perdere il prodotto con cui eseguiva l'esperienza capace di manifestare la digitalina.

Condotto il processo al termine già indicato, rimane che si facciano le prove che si verranno indi-

cando, le quali saranno di due maniere, una cioè per verificare se trattisi veramente di una sostanza venefica, e l'altra se tale sostanza sia la digitalina, come si sospetta.

Per la prima ricerca si prenderà un cane, e gli si introdurrà sotto la pelle una quantità sufficiente dell'estratto ottenuto; scorsi tre quarti d'ora, un'ora od un'ora e mezza al più, se vi era digitalina, l'animale si coricherà, inquieto ed abbattuto, nè tarderà molto a vomitare materie vischiose con un poco di bile. I vomiti si rinnoveranno spessissimo e con somma facilità per poco che si muova, la respirazione diverrà precipitosa ed ineguale, le pulsazioni del cuore, dapprima tumultose ed irregolari, decresceranno a poco a poco, in modo da non contarsene più di 15 a 20 a 30 per minuto secondo, scorse da tre a quattr'ore. Crescerà l'indebolimento; l'animale non potrà sostenersi sulle gambe, nè potrà muoversi che a gran pena; il polso verrà sempre diminuendo e con somma irregolarità, cioè ora frequentissimo, ora cessando affatto. Frattanto i battiti del cuore perdono anch'essi di forza; dopo 19 ore sono diminuiti di 70 pulsazioni, e con intermittenza siffatta che, dopo il riposo di qualche secondo, si sentono da sei a sette battiti precipitosi, poi un istante di sospensione assoluta, e dopo altri battiti più o meno violenti e sempre precipitosi e che scompaiono in un dato momento per ritornare manifesti. La respirazione è forte, precipitosa, disuguale, l'intelligenza si conserva e l'animale muore dopo 21 ora quasi senza agonia. Facendo l'autopsia poche ore dopo la morte, gli organi tutti paiono in condizione normale, tranne del cuore, il quale ha le due orecchiette dilatate, i ventricoli contratti in guisa palesissima; le cavità piene di sangue nero, denso, coagulato in parte; mostrasi sformato, intorgidito, con tratti di un roseo più vivo verso la punta, dopo tolto il pericardio. Fenomeni uguali furono riconosciuti anche nei cadaveri di persone morte per venefizio colla digitale o la digitalina.

La seconda esperienza si eseguirà sopra una ranocchia, innestandole sotto la pelle di una coscia o del ventre una certa quantità dell'estratto. In breve si sentirà che i battiti del cuore perdono della loro regolarità abituale; dopo sei minuti diminuiranno di sedici dal numero normale; dopo venti minuti saranno ridotti alla metà; scorsi venticinque minuti, non se ne conterà più di un terzo del detto numero normale; in fine, passata mezz'ora, cesseranno interamente. L'irregolarità è tale, che, nonostante l'ampiezza dei battiti rallentati, il cuore non si vuota appieno di sangue, e quando cessò di battere il ventricolo è contratto e l'orecchietta è gonfiata.

Coi descritti contrassegni rimane adunque certificato che la materia estratta o dai visceri del cadavere o dalle materie vomitate o dalle feci conteneva un principio velenoso, e che questo possedeva le qualità perniciose sulla vita animale che appartengono alla digitale od alla digitalina; ma per corroborare viemeglio con una controprova i risultati ottenuti, gioverà che si ripetano le esperienze con un secondo cane ed una seconda ranocchia, valendosi o dell'estratto alcolico di digitale o della stessa digitalina. Bastano sei gocciole di una soluzione fatta con 1 centigr. di digitalina e 5 gr. di acqua, instillate sotto la pelle del ventre di una rana perchè si riproducano gli effetti fisiologici in tempo più breve ancora dell'accennato; come pure bastano, in un cane di grandezza media, che vi si iniettino da 4 a 5 gr. di acqua con 5 centigr. di digitalina, perchè vomiti dopo 10 minuti; dopo 20 si manifestino le irregolarità descritte nei battiti del cuore, e muoia in meno di un'ora, con rapido aumento dei fenomeni indicati. Aprendo immediatamente l'animale, il cuore è dilatato, ingorgato di sangue nero; indurisce dopo 3 a 4 minuti, si contrae e rimane rigido fino al mattino vegnente. Non vi ha suffusione sanguigna nè sotto le pleure, nè al pericardio, nè sotto il peritoneo.

Da quanto venimmo riferendo nel presente articolo ci sembra evidente che, se da un lato si raggiunga l'intento per iscoprire la digitale o la digitalina, procedendo colle prove fisiologiche, rimanga nondimeno da investigare se non si trovi il mezzo di riuscire nell'intento col mezzo delle reazioni chimiche. Allorchè la scienza possedesse un carattere sicuro, particolare, non dubbioso per verificare la esistenza della digitalina nelle materie esplorate, si giungerebbe a svelarla per dosi assai più esigue che non allorquando si deve sperimentare sul cane o sulla ranocchia contemporaneamente, od almeno per verificare sarebbe sufficiente la prova sulla ranocchia. Ma probabilmente non si verrà nell'intento desiderato qualora il commercio non fornisca digitalina pura e di una sola e identica composizione chimica, e se ne siano determinati i caratteri e le reazioni con precisione maggiore di quanto si fece fino ad ora, e veduto eziandio come concorrano a modificarli le materie estranee colle quali suole essere mescolata.

DIGITALINO (*chim. gen.*). — Principio di aspetto cristallino, di colore bianchiccio, inodoro, insolubile nell'acqua fredda, solubile a mala pena nell'acqua bollente, alla quale comunica sapore amaro, quantunque allorchè è in istato solido non manifesti sapore di sorta. È pure insolubile nell'etere, ma si discioglie nell'alcole di 90° centesimali.

Fu trovato da Homolle e Quevenne nella digitale insieme colla digitalina.

DIGITALIRETINA (*chim. gen.*). — Prodotto di decomposizione della digitalina quando è trattato per bollitura coll'acido solforico diluito. La sua formola, determinata da Kossmann, sarebbe $C^{16}H^{26}O^{3}$.

È lievemente solubile nell'etere, facilmente nell'alcole, e cristallizza dall'alcole caldo in granuli splendenti.

DIGITALOSMINA (*chim. gen.*). — Il principio odorifero della *digitalis purpurea* e della *digitalis lutea*, ottenuto in forma di pellicelle grasse distillando l'una o l'altra pianta con acqua. È una sostanza canforoide, insolubile nell'acqua, solubile nell'etere e nell'alcole, insolubile nell'ammoniaca, e che si fonde quando si scalda nell'acqua.

DIGITALOSO (*chim. gen.*). — Sostanza cristallina, di un bianco niveo splendente, inodora, insipida, insolubile nell'acqua, solubile discretamente nell'etere e nell'alcole di 90° centesimali, specialmente quando è bollente.

Fu pure trovata da Homolle e Quevenne.

DIGITASOLINA (*chim. gen.*). — Stando al Walz, sarebbe la principale sostanza attiva della digitalina commerciale, ed avrebbe una composizione rappresentata dalla formola $C^{28}H^{48}O^{14}$.

Quando si esaurisce con etere la digitalina del commercio, per estrarne la digitalacrina, e si scolora col carbone animale la soluzione acquosa del residuo che rimane dopo il trattamento etereo, vi si aggiunge dell'ossido e dell'acetato basico di piombo, si raccoglie il precipitato e se ne separa il piombo col mezzo dell'acido solforico, si neutralizza il liquido coll'ammoniaca e vi si versa del tannino, la digitasolina rimane coll'aspetto di una massa amorfa grigia, solubile in 120 p. di acqua fredda ed in 40 p. di bollente.

La digitasolina sarebbe decomponibile per bollitura dall'acido solforico allungato in *digitaliretina*, solubile nell'alcole e nell'etere e fusibile a 60°, ed in *paradigitaletina* $C^{22}H^{34}O^{7}$, insolubile nell'etere, solubile nell'alcole e non fusibile a 100°.

DIGITOLEICO ACIDO (*chim. gen.*). — Acido grasso contenuto nelle foglie della digitale purpurea (Kossmann).

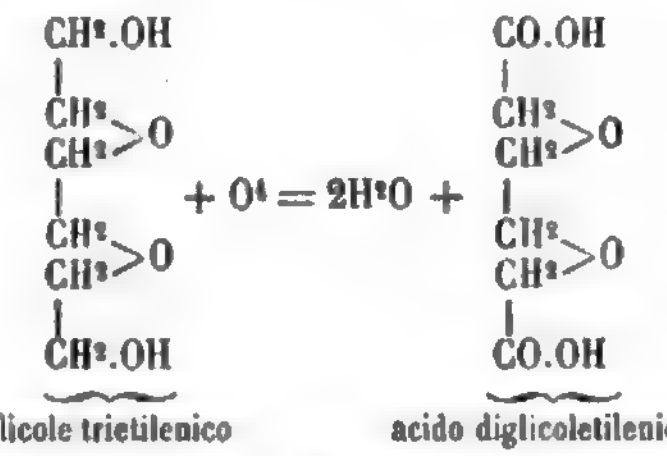
Si esauriscono con acqua fredda le foglie, si precipita il liquido con acetato di piombo, si decompone il precipitato col carbonato di soda, si tratta coll'acido cloridrico la soluzione feltrata; l'acido digitoleico si depone. Si raccoglie, si lava, si fa sciogliere nell'alcole concentrato, d'onde cristallizza.

È in sottili aghetti associati a stella, ed in granelli di colore verde. Possiede sapore amaro, odore aromatico e gradevole. Lievemente si discioglie nell'acqua; assai più facilmente nell'alcole e nell'etere. Arrossa il tornasole inazzurrito, ed espelle l'acido carbonico dai carbonati alcalini e terroso-alcalini.

I *digitoleati* sono di colore giallo-verdiccio o gialli soltanto. I digitoleati alcalini sono solubili e spumeggiano come fa il sapone; gli altri sono insolubili.

DIGLICOETILENICO ACIDO, $C^6H^{10}O^6$ (*chim. gen.*). — Wurtz ottenne questo composto per ossidazione del glicole trietilenico. Si tratta l'alcole trietilenico con acido nitrico a 1,42 di densità ed in eccesso. Scaldando leggermente si ha una viva reazione. Si evapora a siccità, al bagno maria, si riprende il residuo sciropposo con una nuova quantità di acido nitrico e si evapora di nuovo. Il residuo si rapprende in una massa di cristalli. Si scioglie in acqua, si neutralizza con calce e si filtra. Per evaporazione e raffreddamento si hanno cristalli di diglicolato di calcio. Concentrando le acque madri e lasciando raffreddare si depongono cristalli di diglicoletilenato calcico, che devesi trasformare in sale d'argento, e questo trattato con idrogeno solforato fornisce l'acido libero. Il liquido filtrato lascia per l'evaporazione un sciroppo acido, che cristallizza nel vuoto.

È un acido bibasico e si forma secondo l'equazione seguente:



Se l'ossidazione fosse più avanzata, si arriverebbe ad un acido triglicoletilenico $C^6H^8O^7$, isomero coll'acido citrico.

Diglicoletilenato di calcio, $C^6H^8CaO^6$. — Cristallizza in aghi fini, aventi l'aspetto dell'amianto. Contiene acqua di cristallizzazione, che perde a 180°.

Diglicoletilenato d'argento, $C^6H^8Ag^2O^6$. — Ottenuto precipitando la soluzione del sale calcico con nitrato d'argento. È una polvere cristallina bianca.

Diglicoletilenato acido di potassio, $C^6H^9KO^6$. — Fu preparato dividendo una soluzione dell'acido in due parti, saturandone una con carbonato di potassio e concentrando la soluzione dopo avervi aggiunta l'altra parte. Per raffreddamento si separa il sale acido in cristalli lamellari solubili nell'acqua ed aventi reazione acida (Wurtz).

Secondo Barth e Hlasivetz (1862), si produce un isomero di quest'acido quando il bromo ed in seguito l'ossido d'argento agiscono sullo zucchero di latte. A questo isomero diedero il nome di *acido isodiglicoletilenico* o *acido lattonico*. Per l'azione del bromo si formerebbe il composto $C^6H^{10}O^5.Br^2$ (non isolato), il quale agendo sull'ossido d'argento (o di piombo) fornisce bromuro d'argento e acido *isodiglicoletilenico*:

$$C^6H^{10}O^5Br^2 + Ag^2O = 2AgBr + C^6H^{10}O^6.$$

Si prepara quest'acido scaldando 30 gr. di zuc-

Digitized by Google

chero di latte con 60 gr. di bromo e mezzo litro di acqua a 100° in tubi chiusi. La soluzione gialliccia e alquanto diluita è neutralizzata con ossido umido d'argento (od ossido di piombo); si filtra e si decompone con acido solfidrico; evaporato a blando calore si tratta con alcole e si filtra; si libera dall'alcole per distillazione e si satura a blando calore con carbonato di cadmio. Decolorando la soluzione con carbone animale, si depone il sale di cadmio in gruppi cristallini granulosi. Per avere l'acido libero si fa una poltiglia con acqua e si scompone con acido solfidrico a caldo; il filtrato è evaporato sino a sciroppo, il quale disseccato gradatamente depone l'acido isodiglicoletilenico in massa cristallina igroscopica e leggera. Si può ottenerlo nello stesso modo dalla gomma arabica.

Si può anche prepararlo saturando la combinazione bromata con soda caustica ed evaporando. L'isodiglicoletilenato di sodio cristallizza per raffreddamento.

L'acido isodiglicoletilenico contiene 13,9 per 100 di acqua, cioè è $C^6H^{10}O^6,{}^3/_2H^2O$. Ha reazione acida. Fonde a 100°, e scaldato su lamina di platino dà odore di zucchero bruciato. È solubile nell'alcole e ne è riprecipitato dall'etere in fiocchetti. La sua soluzione acquosa non è precipitata nè dall'acetato di piombo, nè dal nitrato mercurico, nè dall'acqua di barita e calce. Il sale ammoniacale riduce i sali di rame in soluzione alcalina e forma uno specchio metallico col nitrato d'argento. Possiede potere rotatorio sinistrogiro.

Non è conosciuta la sua costituzione chimica. Sembra essere monobasico e forma varii sali, i principali dei quali sono:

Isodiglicoletilenato di ammonio,

$$C^6H^9(AzH^4)O^6,H^2O.$$

Cristallizza in grossi cristalli monoclinici. Si scioglie in acqua.

Il *sale di cadmio*, $(C^6H^9O^6)^2Cd,3H^2O$, è solubile in acqua e perde la sua acqua di cristallizzazione a 150°. Cristallizza nel sistema monoclino.

Il *sale di calcio*, $(C^6H^9O^6)^2Ca,7H^2O$, cristallizza in larghe tavole; a 140° diventa anidro.

Il *sale d'argento* è un precipitato gelatinoso facilmente decomponibile.

Il *sale di piombo* ottenuto ha per formola

$$(C^6H^9O^6)^2Pb,4PbO + H^2O.$$

Hlasiwetz (1871), trattando il *lattonato* di calcio monobasico con latte di calce o con barita, ottenne due sali:

Lattonato di calcio, $C^6H^8CaO^6$
Lattonato di bario, $C^6H^8BaO^6$

nei quali Ba e Ca sostituiscono H^2. Da ciò egli dedusse che l'acido lattonico è bibasico. Fittig però, considerando: 1° che l'acido carbonico decompone questi composti salini; 2° che la mannite, il glucosio, la glicerina, ecc., sebbene evidentemente non siano acidi, formano combinazioni simili; 3° che la basicità di un acido dipende dal numero dei gruppi CO.OH che contiene; 4° che è solo l'idrogeno di quest'ossidrile che tiene la proprietà di reagire col metallo d'un *carbonato*, e che l'acido lattonico contiene un solo idrogeno avente questa proprietà; ne deduce che l'acido lattonico dev'essere monobasico. Gli altri ossidrili non possono scambiare l'idrogeno col metallo d'un carbonato.

Seguendo le idee di Hlasiwetz, bisognerebbe considerare bibasici anche gli acidi glicolico, lattico e salicilico, perchè colla calce e barita in date condizioni forniscono composti simili a quelli dell'acido lattonico.

L'acido diglicoletilenico di Wurtz evidentemente è bibasico.

DIGLICOLAMMICO ACIDO (sin. *Acido ammidodiglicolico*),

$$O<\begin{matrix}CH^2.COAzH^2\\CH^2.CO.OH\end{matrix} = Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^2O.OC^2H^2O)''.OH\\H\\H\end{matrix}\right.$$

(*chim. gen.*). — Preparato da Heintz saturando la soluzione acquosa di diglicolimmide con idrato di bario, levando l'eccesso di bario con una corrente di anidride carbonica ed evaporando. Il residuo di diglicolammato baritico impuro è ridotto in polvere e trattato con alcole bollente, che leva la glicolimmide e il diglicolammato di ammonio; infine si riprende con acqua e si versa dell'alcole sulla superficie della soluzione acquosa; si hanno così dei cristalli di diglicolammato baritico puri. Si ha l'acido libero precipitando la barita con acido solforico, evaporando e riprendendo con alcole assoluto bollente. Evaporando la soluzione alcolica si ottiene un residuo solubilissimo nell'acqua bollente, dalla quale per raffreddamento cristallizza l'acido diglicolammico. Si forma secondo l'equazione seguente:

$$\underbrace{2\left(O<\begin{matrix}CH^2.CO\\CH^2.CO\end{matrix}>AzH\right)}_{\text{diglicolimmide}} + BaH^2O^2 = \underbrace{\left(O<\begin{matrix}CH^2.CO.AzH^2\\CH^2.CO.O\end{matrix}\right)^2Ba}_{\text{diglicolammato di bario.}}$$

Cristallizza in prismi romboidali di 84°,15, anidri.

I cristalli d'acido diglicolammico scaldati a 110° si alterano e fondono verso 150° in un liquido che resta lungo tempo sciropposo prima di solidificarsi (Heintz).

Digitized by Google

Quest'acido è monobasico ed isomero coll'acido diglicolammidico bibasico e coll'acido aspartico. Le formole seguenti spiegano le sue relazioni coll'acido diglicolico:

$$\underbrace{O<\begin{matrix}CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\end{matrix}}_{\text{acido diglicolico}} \qquad \underbrace{O<\begin{matrix}CH^2.CO.AzH^2\\CH^2.CO.OH\end{matrix}}_{\text{acido diglicolammico}} \qquad \underbrace{O<\begin{matrix}CH^2.CO.AzH^2\\CH^2.CO.AzH^2\end{matrix}}_{\text{diglicoldiammide.}}$$

Diglicolammato di bario, $(C^4H^6AzO^4)^2Ba + H^2O$. — È cristallizzato e non alterabile a 130°; tentando di togliergli la molecola d'acqua si scompone. Non precipita il nitrato di argento.

DIGLICOLAMMIDICO ACIDO,

$$Az\left\{\begin{matrix}CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\\H\end{matrix}\right. = HAz<\begin{matrix}CH^2CO.OH\\CH^2CO.OH\end{matrix}$$

(sin. *acido diglicolammico*, secondo alcuni) (*chim. gen.*). — Trattando l'acido monocloracetico con ammoniaca si forma una miscela dei tre acidi glicolammidici. Heintz separa l'acido diglicolammidico nel modo che segue: il prodotto della reazione è liberato dal sale ammoniaco formato, poi mantenuto in ebollizione con idrato di piombo in eccesso; il precipitato di ossicloruro di piombo e triglicolammidato si lava ben bene; la soluzione, contenente glicolato e diglicolammidato di piombo, è trattata con acido solfidrico, poi fatta bollire con idrocarbonato di zinco; si forma così il sale di zinco poco solubile, dal quale con H^2S si ha una soluzione di acido diglicolammidico, che si evapora nel vuoto.

Scaldando per diciassette ore a 190-200° dell'acido triglicolammidico con acido idroclorico fumante si forma molto acido diglicolammidico ma poco acido glicolammidico e pochissima ammoniaca (Lüedecke, Heintz).

È in forma di cristalli anidri non molto solubili nell'acqua. Coll'acido idroclorico diluito forma un cloridrato $HCl,Az\left\{\begin{matrix}CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\\H\end{matrix}\right.$, cristallizzato, solubile nell'alcole, insolubile nell'etere.

Mescolando ed evaporando nel vuoto quantità equivalenti di acido nitrico e d'acido diglicolammidico si ha un composto $= AzH<\begin{matrix}CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\end{matrix}, HAzO^3$, cristallino, deliquescente, decomponibile a 110°, e che abbandona l'acido per l'aggiunta d'alcole.

Sciogliendo a caldo l'acido diglicolammidico nell'acido solforico, e lasciando cristallizzare per raffreddamento, si ottiene un solfato, cristallizzato e decomponibile dall'acqua.

Se si mescolano le soluzioni bollenti di 2 mol. di nitrato d'argento e di 1 mol. di acido diglicolammidico, si ha un composto $C^4H^5Ag^2AzO^4,HAzO^3$ (*nitrato di diglicolammidato d'argento*) cristallizzato in tavole romboidali voluminose, che anneriscono per riscaldmento; insolubile nell'alcole (Heintz).

È bibasico. Kolbe credeva che l'acido diglicolammidico fosse identico coll'acido aspartico, ma non ne è che un suo isomero, come dimostrò Heintz.

Le formole seguenti dimostrano i rapporti esistenti fra l'acido glicolico e i tre acidi ammidici che ne derivano:

$$\underbrace{HO—CH^2.CO.OH}_{\text{acido glicolico}}$$

$$\underbrace{H^2Az—CH^2.CO.OH}_{\text{acido glicolammidico o acido ammidoacetico}} \qquad \underbrace{HAz<\begin{matrix}CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\end{matrix}}_{\text{acido diglicolammidico}} \qquad \underbrace{Az—\begin{matrix}CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\end{matrix}}_{\text{acido triglicolammidico}}$$

Diglicolammidato di ammonio, $C^4H^6(AzH^4)AzO^4$. — È in masse cristalline; solubile nell'acqua, ma non nell'alcole e nell'etere. È polimero della glicocolla.

Il *diglicolammidato baritico* $(C^4H^6AzO^4)^2Ba$ è incristallizzabile; l'alcole lo precipita dalla sua soluzione.

Il *diglicolammidato di zinco*, preparato facendo bollire l'acido con un eccesso d'idrocarbonato di zinco, è poco solubile nell'acqua. Per evaporazione della sua soluzione si ha in tavole rettangolari. Insolubile in alcole ed etere.

Il *sale d'argento*, $C^4H^5Ag^2AzO^4$, costituisce una polvere cristallina, incolora, che annerisce alla luce. Insolubile in acqua, alcole ed etere. Al dissopra di 110° si scompone con deflagrazione.

Acido tiodiglicolammidico, $C^4H^7AzSO^3$. — Si ottiene il sale baritico di quest'acido scomponendo a freddo la tiodiglicolimmide con idrato di bario (Schultze); il sale baritico con acido solforico fornisce uno sciolto che per evaporazione dà dei prismi dell'acido libero. Si ha lo stesso acido riscaldando il tiodiglicolato acido di ammonio a 145°.

Cristallizza in prismi incolori, brillanti, anidri, inalterabili all'aria, solubili nell'acqua bollente, ma poco a freddo. Fonde a 125°. Scaldato fortemente si trasforma in immide.

Digitized by Google

Il *tiodiglicolammidato di bario*,

$$(C^4H^6AzSO^3)^2Ba + H^2O,$$

è solubilissimo nell'acqua; per l'ebollizione si scompone sviluppando ammoniaca.

Il *sale calcico* cristallizza in aghi.

Il *sale d'argento*, preparato col sale baritico e nitrato d'argento, è in aghi che si anneriscono alla luce. A 120° si carbonizza.

Acido nitrosodiglicolammidico, $C^4H^6Az^2O^5$. — Heintz ottenne quest'acido sciogliendo l'acido diglicolammidico nell'acido nitrico ed aggiungendovi del nitrito di calcio sino a che il liquido prende un color verde persistente:

$$2(C^4H^7AzO^4) + Az^2O^3 = 2(C^4H^6Az^2O^5) + H^2O.$$

Dopo ciò si diluisce con acqua scaldando e saturando con calce; si evapora a bagno maria e si tratta con alcole per togliere il nitrato di calcio. Trattando il residuo con acqua ed evaporando si ha il sale calcico cristallizzato; questo poi trasformato in sale di bario, e scomposto questo con acido solforico, fornisce l'acido libero.

Cristallizza in tavole esagonali. È più solubile nell'acqua dell'acido diglicolammidico, solubile in alcole ed etere. Fonde sopra 100°. È colorato in giallo pallido ed è inodoro.

Secondo Heintz, quest'acido avrebbe la formola

$$Az\begin{cases}CH^2.COOH\\CH^2.COOH\\AzO\end{cases}, \text{ cioè } = (C^2H^3O^2)^2 = Az - Az = O.$$

Il *nitrosodiglicolammidato di calcio* forma degli aghi cristallini incolori. Poco solubile nell'acqua fredda e nella bollente. Contiene una molecola di acqua di cristallizzazione, che perde a 160°.

Il *sale baritico* cristallizza in prismi poco solubili nell'acqua fredda e nella bollente; insolubili nell'alcole. Se cristallizzato da soluzione bollente si depone con una molecola di acqua di cristallizzazione, che perde a 180-190°; se invece cristallizza a bassa temperatura contiene due molecole di acqua, che perde a 125°.

Il *sale di argento* cristallizza in prismi incolori, poco solubili nell'acqua fredda. Detona per l'azione del calore.

Acido etildiglicolammidico, $Az\begin{cases}CH^2.COOH\\CH^2.COOH\\C^2H^5.\end{cases}$ — Preparato anch'esso da Heintz. Si tratta l'acido monocloracetico con etilammina e poi con ossido di piombo. Si ha così una soluzione di etilglicolato ed un precipitato di etildiglicolammidato piombico. Si trasforma questo in sale di calcio, e poi in sale di rame, dal quale coll'acido solfidrico si ha l'acido etildiglicolammidico libero.

Trattando l'acido triglicolammidico con idrogeno nascente svolto a mezzo dello zinco e acido solforico si forma solamente acido etildiglicolammidico (Lüedecke, Heintz).

$$\underbrace{Az\begin{cases}CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\end{cases}}_{\text{acido triglicolammidico}} + H^6 = 2H^2O + \underbrace{Az\begin{cases}CH^2.COOH\\CH^2.COOH\\CH^2.CH^3\end{cases}}_{\text{acido etildiglicolammidico.}}$$

Quest'acido è incoloro, inodoro, acidissimo. Solubilissimo nell'acqua, poco nell'alcole, non solubile nell'etere. Pel calore sviluppa ammoniaca.

Il *sale di rame* si forma quando l'acido etildiglicolammidico si fa bollire con ossido di rame in eccesso e che si evapora a bagno maria il liquido filtrato. Poco solubile nell'acqua fredda, meno nell'alcole. Precipita col bicloruro di stagno o col nitrato mercuroso.

Etildiglicolammidato d'etile, $Az\begin{cases}CH^2.CO.OC^2H^5\\CH^2.CO.OC^2H^5\\C^2H^5.\end{cases}$ — Si ottiene trattando il diglicolammidato d'argento con ioduro di etile mescolato con etere anidro e scaldando a 100°.

È un liquido che distilla in una corrente d'aria da 200-220° (Heintz).

DIGLICOLICO ACIDO, $C^4H^6O^5 + H^2O$ (*chim. gen.*). — Scoperto da Heintz (1859) ed ottenuto in seguito dal Wurtz (1862) ossidando il glicole dietilenico.

Heintz per prepararlo fa bollire il monocloroacetato di sodio con un grande eccesso di idrato sodico, evapora a secco, satura con acido solforico e riprende con alcole assoluto. La parte disciolta è saturata con acqua di barita. Si ottiene così del glicolato baritico facilmente solubile ed il diglicolato poco solubile, che si separa e si fa cristallizzare. Da questo si ha l'acido, come si dirà più avanti.

Heintz nel 1862 trovò un metodo che fornisce quantità notevole di acido diglicolico: si soprassatura l'acido monocloracetico con idrato di calcio e si fa bollire sino a che di nuovo s'abbia reazione acida. Si aggiunge alternativamente idrato di calcio sino a che dopo l'ebollizione resta costante la reazione alcalina. Si filtra, e nel liquido alcalino si fa passare una corrente di anidride carbonica; indi si filtra a caldo. Per raffreddamento si depone un'abbondante quantità di diglicolato calcico. Si evaporano le acque madri, si riprende il residuo con alcole per togliere il cloruro di calcio e si fa di nuovo cristallizzare. Si ottiene così un'altra quantità di diglicolato.

Lo stesso chimico nel 1863 diede il processo seguente per la preparazione di quell'acido: si fa bollire per 10 ore 1 p. di acido monocloracetico con 3 p. circa di cloruro di calcio, 10 p. d'acqua e una certa quantità di calce idrata, in un matraccio munito d'apparecchio a riflusso; si filtra rapidamente dopo

Digitized by Google

aver diluito con acqua bollente; si precipita la calce in eccesso con una corrente di anidride carbonica, e si evapora a consistenza sciropposa. Si aggiungono 3 vol. d'alcole ordinario, si filtra e si lava con alcole. Il liquido si evapora per iscacciare l'alcole e si fa bollire il residuo con alcole assoluto. Al liquido ottenuto si aggiunge alcole assoluto sino a che si vede non più intorbidare. Dopo raffreddamento si separa il precipitato (diglicolato e glicolato calcico), e si separano i due sali per cristallizzazioni frazionate. Si purifica il diglicolato facendolo ricristallizzare.

Da 10gr.,5 di acido monocloracetico Heintz ottenne, con questo metodo, 8 gr. di diglicolato calcico. Sciolto questo nell'acqua bollente, si tratta con nitrato d'argento, e il diglicolato argentico scomposto con gas solfidrico fornisce l'acido diglicolico libero. Anche scomponendo il sale di piombo con gas solfidrico, ed evaporando la soluzione, si ha l'acido diglicolico in bei cristalli.

Wurtz mescola l'alcole dietilenico con eccesso di acido nitrico a 1,44 di densità, a un dolce calore. Scomparsi i vapori nitrosi, si evapora a bagno maria e resta una mescolanza di acidi ossalico, glicolico e diglicolico. Sciolto il tutto nell'acqua, si precipita con calce idrata e si filtra bollente; il diglicolato solo cristallizza. Questo, purificato per cristallizzazione, è sciolto a caldo e precipitato con nitrato d'argento, dal quale si ha l'acido libero, come si disse più sopra. In questo caso l'equazione di sua formazione è la seguente:

$$\underbrace{C^4H^{10}O^3}_{\text{ac. dietilenico.}} + O^4 = 2H^2O + C^4H^6O^5$$

L'acido diglicolico si forma come prodotto secondario nella preparazione dell'acido glicolico a mezzo dell'acido monocloracetico. Si forma anche nell'azione del carbonato di sodio sull'etere monocloracetico.

L'acido diglicolico è in cristalli ortorombici. Si scioglie in $^2/_3$ del suo peso d'acqua a 15°, è solubile nell'alcole.

È efflorescente, incoloro, di reazione acida, inattivo sulla luce polarizzata, e perde completamente l'acqua di cristallizzazione a 148°. A 250-270° si scompone sviluppando ossido di carbonio, anidride carbonica ed una miscela di acido glicolico e diglicolico inalterato. Fonde a 150°, e pel raffreddamento si rapprende in massa cristallina. La sua formola di costituzione è la seguente:

$$O\begin{cases}CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\end{cases}$$

come fu data da Claus e confermata da Heintz. Si fa derivare da due molecole di acido glicolico che perdono una molecola d'acqua:

$$\begin{matrix}HO,CH^2.CO.OH\\HO,CH^2.CO.OH\end{matrix} - H^2O = \underbrace{O\begin{cases}CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\end{cases}}_{\text{ac. diglicolico.}}$$

Il gruppo ($CH^2.CO.OH$) fu detto *aciglicolile* dall'Heintz. La sua formazione a mezzo dell'acido monocloracetico e degli alcali può spiegarsi coll'equazione seguente:

$$\underbrace{\begin{matrix}ClCH^2.CO.OH\\ClCH^2.CO.OH\end{matrix}}_{\text{due molecole di ac. monocloracetico}} + MeO = MeCl^2 + \underbrace{O\begin{cases}CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\end{cases}}_{\text{ac. diglicolico.}}$$

Considerandolo come derivato dal glicole dietilenico, vediamo ch'esso sta a questo glicole come l'acido ossalico sta al glicole etilenico:

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}}_{\text{glicole etilenico}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{ac. ossalico.}}$$

$$\underbrace{O\begin{cases}CH^2 - CH^2.OH\\CH^2 - CH^2.OH\end{cases}}_{\text{glicole dietilenico}} \qquad \underbrace{O\begin{cases}CH^2 - CO.OH\\CH^2 - CO.OH\end{cases}}_{\text{ac. diglicolico.}}$$

Kolbe credeva che l'acido diglicolico contenesse un atomo d'idrogeno alcolico, ma Heintz ha dimostrato che ciò non è, perchè l'etere diglicolico scaldato con cloruro d'acetile non soffre alterazione. La formola di Claus è convalidata anche dalla bibasicità dell'acido diglicolico, e quindi deve contenere

$$2(CO.OH).$$

È isomero con l'acido malico e isomalico, per cui Heintz lo chiamò, in prima; *acido paramalico*. Dalle formole seguenti è spiegata l'isomeria di questi tre acidi, che li possiamo considerare in rapporto agli acidi succinico ed isosuccinico:

$$\underbrace{\underbrace{\begin{matrix}CH^2.CO.OH\\|\\CH^2.CO.OH\end{matrix}}_{\text{acido succinico}}}_{\text{acido diglicolico}} \qquad \underbrace{\underbrace{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH\end{matrix}<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{acido isosuccinico}}}_{\text{acido isomalico}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix}HO-CH.CO.OK\\|\\CH^2.CO.OH\end{matrix}}_{\text{acido malico}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}CH^3\\|\\HO-C\end{matrix}<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{acido isomalico}}$$

Digitized by Google

Friedel e Heintz credettero identici gli acidi diglicolico e isomalico, ma Kammerer per lo studio dei loro sali ne dimostrò la isomeria. Anch'esso colla potassa fusa si sdoppia in acido acetico e ossalico:

$$C^4H^6O^5+3KHO=C^2H^3KO^2+C^2K^2O^4+H^2+2H^2O.$$

Secondo Heintz, per l'azione dell'acido iodidrico fornisce acido acetico:

$$C^4H^6O^5+4HI=2I^2+2C^2H^4O^2+H^2O.$$

Ma se l'acido diglicolico è in eccesso relativamente all'acido iodidrico, allora formasi acido acetico e glicolico.

In appoggio della formola di Claus, Heintz riuscì ad ottenere acido glicolico e monocloracetico in proporzioni equivalenti dall'acido diglicolico, trattandolo con acido cloridrico a 140°. In questo caso però la reazione è molto complicata e gran parte dell'acido diglicolico resta inalterata.

Scaldando a 200-240° l'acido glicolico si produce una piccola quantità d'acido diglicolico; nel qual caso si elimina una molecola d'acqua a norma dell'equazione sopra indicata.

Non si ottenne quest'acido scaldando una miscela di glicolide e acido glicolico (Heintz).

Diglicolato monoammonico, $C^4H^5(AzH^4)O^5$. — Si prepara trattando il sale baritico in soluzione bollente con un eccesso d'ammoniaca e di carbonato di ammonio. È in forma di grossi cristalli prismatici, isomeri col malato acido d'ammonio; diffatti 100 p. d'acqua a 16° sciolgono 3,2 di diglicolato e 32,2 di malato. Wurtz, credendo di trasformare l'acido diglicolico in asparagina, scaldò il diglicolato d'ammonio reso alcalino con carbonato d'ammonio e vide sublimarsi un'ammide cristallina che era però più solubile dell'asparagina.

Il sale neutro è stato ottenuto in massa cristallina, solubile nell'acqua.

Diglicolato acido di potassio, $C^4H^5KO^5$. — Si fanno due soluzioni eguali d'acido diglicolico, di cui l'una si satura con potassa e poi si mescola coll'altra soluzione. Si concentra e si evapora nel vuoto. È in cristalli trasparenti, inalterabili all'aria, anidri; scaldandolo annerisce mandando odore di zucchero bruciato.

Il diglicolato neutro cristallizza per evaporazione in lunghi aghi deliquescenti ed insolubili nell'alcole.

Il *diglicolato acido di sodio* è anidro e solubile in acqua. Il sale neutro è in forma di una massa cristallina non deliquescente. Saturando il sale acido di potassio con soda caustica si ha un composto cristallino della formola $C^4H^4KNaO^5+2H^2O$.

Il *diglicolato di magnesio*, $C^4H^4MgO^5+3H^2O$, è cristallizzato in prismi, poco solubili.

Diglicolato di calcio, $C^4H^4CaO^5+6H^2O$. — È in aghi brillanti, poco solubile nell'acqua fredda. A 180° perde tutta l'acqua di cristallizzazione.

Diglicolato di bario, $C^4H^4BaO^5+{}^3/_2H^2O$. — Perde l'acqua di cristallizzazione a 110°. Poco solubile in acqua.

Diglicolato di zinco, $C^4H^4ZnO^5+3H^2O$. — È in grossi cristalli quando si precipita dal diglicolato alcalino con solfato di zinco. Se si opera in soluzioni diluite cristallizza in lamine anidre.

Diglicolato di piombo, $C^4H^4PbO^5$. — Si forma, dopo qualche tempo, per doppia decomposizione, a mezzo d'un diglicolato alcalino e dell'acetato di piombo neutro. Cristallizzato in prismi bianchi, anidri e insolubili nell'acqua.

Il *sale d'argento* è una polvere granulosa, poco solubile a freddo e che si colora alla luce.

Il *diglicolato di rame*, $C^4H^4CuO^5+{}^1/_2H^2O$. — Si precipita quando si mescolano delle soluzioni concentrate d'un diglicolato alcalino con solfato rameico. È pochissimo solubile nell'acqua, ed ha appena forma cristallina.

Diglicolato d'etile, $C^4H^4(C^2H^5)^2O^5$. — Si prepara trattando il monocloracetato d'etile con carbonato di sodio secco, a 180-200°. Si tratta il tutto con etere, e distillato l'etere, si raccoglie ciò che passa da 220-245°, indi si rettifica (Heintz). Formasi anche scaldando l'etere monocloracetico con glicolato di sodio e alcole; nel qual caso si forma anche cloruro di sodio ed etere glicolico.

È un liquido incoloro, dolciastro, mobile, bollente a 240° e solubile nell'acqua calda. Colla barita si scinde in diglicolato baritico e alcole. Si ottiene quest'etere anche trattando il diglicolato d'argento con ioduro d'etile al bagno maria:

$$O<\begin{matrix}CH^2.CO.OAg\\CH^2.CO.OAg\end{matrix} + 2C^2H^5I = O<\begin{matrix}CH^2.COOC^2H^5\\CH^2.COOC^2H^5\end{matrix} + 2AgI.$$

Acido tiodiglicolico. — Scoperto da Schultze, che lo chiamò *acido solfacetico* (o solfodiglicolico). Per ottenerlo si tratta la tiodiglicoldiammide con barita a caldo. Il sale di bario si trasforma in tiodiglicolato di piombo, dal quale coll'idrogeno solforato si ha l'acido libero. Anche il monocloracetato d'ammonio trattato con solfuro di ammonio fornisce questo acido.

Cristallizza in lamine incolore assai voluminose. Fusibile a 129°. L'acido nitrico lo trasforma in acido solforico e acido ossalico. L'acido idroclorico non l'attacca alla temperatura di 150-180°; ma l'acido iodidrico a 125° lo riduce facilmente ad acido acetico. Gli ossidi di piombo lo decompongono completamente a 140°.

È bibasico, ed ha per formola $S<\begin{matrix}CH^2.CO.OH\\CH^2.CO.OH\end{matrix}$.

Il *sale di potassio neutro* è cristallizzato in prismi

Digitized by Google

e contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione. Il *sale acido* è anidro.

Il *sale ammoniacale* neutro cristallizza in prismi deliquescenti, insolubili nell'alcole; il *sale acido* cristallizza in prismi anidri.

Il *sale baritico* è anidro e forma croste cristalline; mantenuto lungo tempo in contatto coll'acqua ne assorbe 5 molecole, cioè $C^4H^4BaSO^4,5H^2O$; coll'acqua bollente si trasforma in sale anidro.

Il *sale di rame* cristallizza in ottaedri.

Il *sale neutro di piombo* forma un precipitato cristallino solubile nell'acqua bollente.

Il *sale di zinco* è $= C^4H^4ZnSO^4 + 4H^2O$.

Il *sale d'argento* è cristallino, solubile nell'acido nitrico.

Tiodiglicolato d'etile, $S<\begin{matrix}CH^2.CO.OC^2H^5\\CH^2.CO.OC^2H^5\end{matrix}$. — Preparasi sciogliendo l'acido nell'alcole assoluto e trattandolo con acido cloridrico secco; aggiungendo acqua si separa dopo poche ore allo stato di un olio incoloro bollente a 240-250° (260° Heintz). Questo etere si forma anche trattando il monocloracetato d'etile con solfuro d'ammonio. Coll'ammoniaca fornisce la tiodiglicodiammide (Schultze).

In seguito l'ottennero anche Heintz e Lassen sostituendo al solfuro ammonico il solfuro di sodio.

Bollito con ossido di piombo o con acido arsenioso non perde il suo solfo, per cui Heintz con questo mezzo non potè ottenere l'acido diglicolico, come sperava.

Diglicoldiammide, $O<\begin{matrix}CH^2.COAzH^2\\CH^2.COAzH^2\end{matrix}$. — Si forma per l'azione dell'ammoniaca sopra una soluzione alcolica di etere diglicolico.

Cristallizza in prismi romboidali incolori, senza odore, più solubili nell'acqua bollente che nella fredda. Solubile nell'alcole bollente, da cui cristallizza per raffreddamento. Per riscaldamento si fonde e a 115° perde una molecola d'ammoniaca producendo la diglicolimmide:

$$O<\begin{matrix}CH^2.COAzH^2\\CH^2.COAzH^2\end{matrix} - H^3Az = \underbrace{O<\begin{matrix}CH^2.CO\\CH^2.CO\end{matrix}>AzH}_{\text{Diglicolimmide.}}$$

Gli alcali caustici la trasformano in diglicolato.

L'acido idroclorico diluito la scioglie e dà un cloridrato instabilissimo. La sua soluzione acquosa diluita e sottomessa all'ebollizione fornisce del diglicolato d'ammonio (Heintz 1867).

Tiodiglicolammide, $S<\begin{matrix}CH^2.COAzH^2\\CH^2.COAzH^2\end{matrix}$ (*solfacetammide* di Schultze). — Si forma quando la monocloracetammide disciolta nell'alcole ammoniacale è trattata coll'idrogeno solforato; o meglio trattando la monocloracetammide con soluzione alcolica di solfuro d'ammonio:

$$\underbrace{\begin{matrix}ClCH^2.COAzH^2\\ClCH^2.COAzH^2\end{matrix}}_{\text{due molecole di monocloracetammide.}} + (AzH^4)^2S = S<\begin{matrix}CH^2.CO.AzH^2\\CH^2.CO.AzH^2\end{matrix} + 2(AzH^4Cl)$$

Si presenta coll'aspetto di cristalli ottaedrici, brillanti, fusibili e decomponibili con isvolgimento di solfuro d'ammonio. L'acido nitrico la scioglie a freddo, e la scompone a caldo formando biossido d'azoto ed acido solforico. È scomposta dagli alcali e dalla barita.

Diglicolimmide,

$$\left(\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^2O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\Big\}Az = O<\begin{matrix}CH^2-CO\\CH^2-CO\end{matrix}>AzH.$$

— Si ottiene dalla diglicoldiammide, oppure scaldando a 250° il diglicolato acido d'ammonio; distilla così un liquido che pel raffreddamento si rapprende in massa cristallina; si hanno begli aghi incolori cristallizzandola dall'alcole bollente:

$$O<\begin{matrix}CH^2.CO.OAzH^4\\CH^2.CO.OH\end{matrix} = 2H^2O + O<\begin{matrix}CH^2.CO\\CH^2.CO\end{matrix}>AzH.$$

Si scioglie in 57 p. di acqua a 14°; solubile in alcole ed etere. Fonde a 142°. Con potassa sviluppa ammoniaca. Colla calce fornisce del diglicolato calcico. L'acido cloridrico non la decompone e non vi si combina. Aggiungendo ammoniaca ad una miscela di soluzioni concentrate di diglicolimmide e nitrato d'argento, si ottiene un precipitato bianco, cristallino, della formola (Heintz):

$$O<\begin{matrix}CH^2.CO\\CH^2.CO\end{matrix}>AzAg.$$

Tiodiglicolimmide. — Si ottiene distillando il tiodiglicolato acido d'ammonio e mantenendo la temperatura a 180-200° (Schultze). È in forma di aghi fini o di lamine. Fonde a 128°, ma comincia a sublimarsi a 100°. Scaldata con soda, sviluppa ammoniaca. Col nitrato d'argento fornisce un precipitato bianco, fioccoso. È solubile nell'ammoniaca. Coll'idrato di bario, all'ebollizione, forma ammoniaca e tiodiglicolato baritico, ma a freddo ingenera l'acido tiodiglicolammidico.

La sua formola è $= S<\begin{matrix}CH^2.CO\\CH^2.CO\end{matrix}>AzH$.

DIISOPROPILE (*chim. gen.*). — Carburo d'idrogeno, isomero dell'idruro d'essile (*vedi* Essile [idruro d']).

DIKA-BREAD (*chim. gen.*). — Sostanza vegetale che ha qualche somiglianza colla coca. Si prepara col frutto della *mangifera gambonensis*, albero che cresce copiosamente sulle costa occidentale dell'A-

Digitized by Google

frica, da Sierra-Leone fino a Gambos. Il frutto contiene una mandorla bianca di gusto aggradevole, la quale, quando sia ammaccata alquanto e premuta a caldo, forma il *dika-bread*, che è di color bigio con macchiette bianche, di odore simile a quello della coca torrefatta, di sapore astringente ed amarognolo, piuttosto gustoso al palato ed untuoso al tatto. I nativi ne usano abitualmente.

Contiene una quantità notevole di sostanza grassa: O'Rorke ne estrasse da 79 ad 80 per 100 di un grasso solido, fusibile a 30°, e Oudemanns, esaurendolo coll'etere, 66 per 100 dello stesso, fusibile a 33°. Questo grasso è di odore piacevole, facilmente saponificabile colla potassa, formando miristato e laurato alcalini, ma non composti di qualche acido volatile.

DILATABILITÀ (*chim.* e *fis.*). — È quella proprietà che hanno i corpi in generale, in qualsivoglia stato si trovino, di liquido, di solido o di fluido aeriforme, di crescere in volume per effetto della temperatura crescente. Il passaggio anche da uno stato all'altro, cioè da quello in cui formano massa più coerente ad altro in cui le loro molecole sono meno collegate insieme, è quasi sempre accompagnato da aumento di volume; come de' solidi nel liquefarsi, dei liquidi nel convertirsi in vapori. Il contrario succede quando la temperatura va diminuendo intorno ad un corpo, che ne avviene la contrazione o diminuzione di volume, e così pure nel retrocedere da vapore a liquido, da liquido a solido.

L'aumento di volume da solido a liquido non è di grande momento, e corrisponde a piccole differenze; mentre quello da liquido a vapore risulta notevolissimo, di modo che i liquidi nel trasformarsi in fluidi elastici moltiplicano più volte il loro volume. Si hanno eccezioni: certi liquidi nel solidificare, come l'acqua liquida e il bismuto fuso, crescono di volume; certi solidi nel soggiacere a temperatura più elevata si contraggono, come fanno le argille.

Il crescere del volume non torna poi sempre proporzionale all'inalzarsi graduato della temperatura; poichè si osserva che, oltrepassati certi limiti, la scala termometrica non corrisponde più a quella della dilatazione del corpo. Ma di quest'argomento e delle varie sue particolarità sarà discorso in Gas, Liquidi, Solidi, Metalli, ecc.

DILATAZIONE DEI METALLI E DELLE LORO LEGHE (*chim.* e *fis. tecn.*). — Tutti i corpi, allorchè se ne inalza la temperatura, crescono di volume, e perciò si dilatano, allungandosi ed ingrossando. È un fatto i cui particolari importano non solo al fisico ed al chimico, ma pur anco al costruttore ed all'artefice; dacchè, le dilatazioni non essendo uguali pei diversi corpi a gradi di calore uguali, devesi tenerne conto nell'edificare, congegnare od associare in qualsivoglia modo i solidi diversi, non solo in riguardo ai casi di temperatura cresciuta od abbassata a cui si esponessero nell'usarli, ma pur anco in rapporto delle variazioni continue che v'apporta il variare della temperatura naturale, secondo i giorni e le stagioni. Tra i solidi, i metalli risentono più squisitamente gli effetti della temperatura variata, e ciascuno di essi in un modo proprio; ed il loro restringersi, il loro aumentare di dimensione può produrre effetti gravi di dislocamento, di rottura, di separazione, qualora non si fosse tenuto conto delle condizioni a cui possono soggiacere, e disposte le cose in maniera da non doverne resultare danno e pericolo.

Condotti da queste e somiglianti riflessioni, Calvert, Johnson e Love intrapresero uno studio accuratissimo della dilatabilità dei metalli e di taluna delle loro leghe, per determinarne il coefficiente di dilatazione, procedendo con cautele speciali, affinchè il valore dei dati ottenuti corrispondesse possibilmente al vero, e così si togliessero le discrepanze che si notano tra autore ed autore, quando si esaminano di confronto le tavole di dilatabilità che pubblicarono nelle opere loro.

Presero le mosse dai metalli puri, affine di avere un punto fisso di paragone, e si valsero di un apparecchio semplice e delicato, operando su piccole sbarre della lunghezza di 60 millim. e del diametro di 10, affinchè gli errori riuscissero più tenui.

Il loro metodo di sperimentare consiste nel fermare stabilmente uno degli estremi o capi della piccola sbarra contro un piano fisso, e nel recare l'altro in contatto del braccio minore di una leva, il cui braccio maggiore moltiplica trentaquattro volte il dislocamento del minore.

Il braccio maggiore porta al suo estremo l'obbiettivo di un piccolo telescopio, ed un oggetto essendo collocato a qualche metro in avanti dell'obbiettivo, la sua immagine è ricevuta sopra una superficie collocatagli dietro a distanza di 0m,305, quando s'indirizzano al foco i raggi luminosi di una cosa. Si adopera per ricevere l'immagine l'oculare di un telescopio fornito di forte potere d'ingrandimento, ed una scala graduata di avorio è messa verticalmente in opposto dell'obbiettivo; osservando attraverso di questo, si scorgono distintamente le divisioni le più minute della scala.

Ad inalzare la temperatura naturale della sbarra sino a 90° c., s'introduce detta sbarra in cassettina di stagno, e si scalda col mezzo del vapore; e quando la temperatura è salita o discesa ad un punto stabile, si procede all'esperienza, replicandola più volte fino ad ottenerne risultati concordanti. Il grado di calore stabile si riconosce col mezzo di un termometro delicatissimo, inserito nella cassettina di stagno. Avendo loro dimostrato le esperienze preparatorie che occorreva una correzione ai risultati ottenuti, derivante dalla dilatazione dell'apparecchio, e con-

sistente nel sottrarre il numero 20 dalle cifre a cui riuscirono operando da 0 a 100°, ciò fecero, per cui i dati si devono considerare corretti.

Il riassunto di tali dati è rappresentato dalla seguente tavola pei metalli che sperimentarono, presi in istato di purezza:

Metalli	Dilatazioni medie espresse in 1000 di millim. più correttamente in 1016 di millim.		Media per 100° c. corretta della dilatazione dell'apparecchio cioè colla sottrazione del num. 20
	inalzando la temperatura da 10 a 90°	abbassando la temperatura da 10 a 90°	
Cadmio	172,3	173,7	196,2
Piombo	156,0	160,0	177,5
Stagno	143,0	147,3	161,5
Alluminio	120,0	121,8	131,1
Zinco battuto	120,0	119,5	129,8
Argento	109,5	110,5	117,5
Rame puro	105,8	104,5	111,4
» »	99,0	100,0	104,4
Oro	80,7	81,3	81,3
Bismuto	77,5	80,5	78,8
Ferro fucinato	71,3	72,7	70,0
Ghisa	68,0	69,7	66,1
Acciaio non temperato	63,8	66,0	61,1
Antimonio	62,5	62,[illegible]	58,1
Platino	57,5	58,0	52,2

Dalle osservazioni eseguite furono dedotti i coefficienti della dilatazione lineare da 0° a 100°, quali sono espressi nella tabella seguente:

Cadmio puro	0,00332
Piombo puro	0,00301
Stagno puro	0,00273
Alluminio del commercio	0,00222
Zinco battuto, puro	0,00220
Oro puro	0,00199
Argento puro	0,00138
Bismuto puro	0,00133
Ferro fucinato	0,00119
Ghisa	0,00112
Acciaio non temperato	0,00103
Antimonio puro	0,00098
Platino del commercio	0,00068

Paragonando queste cifre con quelle che furono desunte da precedenti sperimentatori, si vede che vi ha concordanza allorchè si riferiscono ai metalli puri, mentre occorrono divergenze abbastanza notevoli per quei casi nei quali furono usati metalli del commercio dagli uni, e metalli puri dagli altri.

Una proporzione tenue d'impurezze, per esempio da 3 a 4 per 100 nel ferro, produce una diminuzione considerevole nella cifra della dilatazione:

Ferro fucinato	0,00119
Ghisa	0,00112

In altre prove fu trovato che il ferro cristallizzato per via di vibrazioni aveva diminuito di dilatabilità in modo singolare:

Ferro cristallizzato	0,00108

mentre lo stesso ferro, in istato fibroso, aveva fornito per coefficiente 0,00119.

Un altro esempio della singolare influenza che esercita la condizione molecolare sulla dilatabilità di un corpo è fornito dall'acciaio temperato a gradi diversi di temperatura:

	Dilatazione da 10 a 90°	Dilatazione da 10 a 90°	Media per 100° e 60 millim.
Sbarra d'acciaio del commercio	111,5	113,7	64,6
Sbarra d'acciaio al massimo dell'addolcimento	107,5	110,0	62,5
Sbarra d'acciaio al massimo di durezza	142,0	138,7	84,0

Il coefficiente di dilatazione lineare fu adunque:

Digitized by Google

Per la prima sbarra 0,00119
Per la seconda 0,00106
Per la terza 0,00142

Un'altra influenza dello stato molecolare fu riscontrata nello zinco fuso, secondo che fu versato in uno stampo verticale od orizzontale:

Zinco versato in istampo orizzontale	226,0	223,0	266,9
» » verticale	186,8	192,0	216,7

Il coefficiente della dilatazione fu:

Pel primo 0,00337
Pel secondo 0,00452

Parecchie leghe delle più usuali di rame e stagno (bronzi), di zinco e rame (ottoni), di zinco e stagno, di piombo ed antimonio furono similmente sperimentate, e gli effetti ottenuti sono compendiati negli specchi seguenti:

Specchio primo.

	Leghe metalliche		Proporzioni in cui sono contenuti i metalli componenti	Dilatazioni e contrazioni medie per 100° cent., corrette sottraendo il numero 20	
				da 0° a 100°	da 100° a 0°
1ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn^3 Cu^7$	90,27 9,73	136,2	138,1
2ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn^4 Cu$	88,14 11,16	132,5	138,1
3ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn^3 Cu$	84,79 15,21	129,0	133,5
4ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn^2 Cu$	78,79 21,21	127,5	126,2
5ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn\ Cu$	65,02 34,98	118,1	118,1
6ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn\ Cu^2$	48,17 51,83	118,7	120,8
7ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn\ Cu^3$	34,21 61,79	119,3	120,6
8ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn\ Cu^4$	31,63 68,27	109,3	111,8
9ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn\ Cu^5$	27,10 72,90	110,0	112,5
10ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn\ Cu^{10}$	15,68 84,32	101,0	106,2
11ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn\ Cu^{15}$	11,03 88,97	98,3	98,2
12ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn\ Cu^{20}$	8,51 91,49	102,7	103,7
13ª	Stagno. . . Rame . .	$Sn\ Cu^{25}$	6,83 93,17	103,7	105,0

I risultati che si ebbero da questa serie dimostrano: 1° che i bronzi diversi posseggono una dilatazione minore di quella indicata dalla teoria; che sebbene le leghe 7ª ed 8ª contengano 34,21 e 31,73 per 100 di un metallo sommamente dilatabile (lo stagno), nondimeno la loro dilatazione è uguale a quella del rame puro, non influendo perciò che vi sia lo stagno.

Digitized by Google

Specchio secondo.

	Leghe metalliche		Proporzioni in cui vi sono contenuti i metalli componenti	Dilatazioni e contrazioni medie per 100° cent., corrette sottraendo il numero 20. da 0° a 100°	da 100° a 0°
1ª	Zinco . . / Rame . .	$Zn^5 Cu$	83,70 / 16,30	140,0	142,5
2ª	Zinco . . / Rame . .	$Zn^4 Cu$	80,43 / 19,47	142,1	144,0
3ª	Zinco . . / Rame . .	$Zn^3 Cu$	75,36 / 24,64	136,8	136,2
4ª	Zinco . . / Rame . .	$Zn^2 Cu$	67,26 / 32,74	128,1	130,0
5ª	Zinco . . / Rame . .	$Zn\ Cu$	50,68 / 49,32	127,5	127,5
6ª	Zinco . . . . . / Rame		33,94 / 66,90	113,7	117,5
7ª	Zinco . . . . . / Rame		25,52 / 66,06	105,6	108,2
8ª	Zinco . . / Rame . .	$Zn\ Cu^4$	20,44 / 79,56	110,6	111,8
9ª	Zinco . . / Rame . .	$Zn\ Cu^5$	17,05 / 82,95	107,5	107,5

Specchio terzo.

1ª	Zinco . . / Stagno .	$Zn^5 Sn$	74,43 / 26,57	176,8	175,8
2ª	Zinco . . / Stagno .	$Zn^4 Sn$	68,86 / 31,14	165,6	167,5
3ª	Zinco . . / Stagno. .	$Zn^3 Sn$	62,43 / 37,57	157,5	165,8
4ª	Zinco . . / Stagno .	$Zn^2 Sn$	53,11 / 46,89	157,5	156,2
5ª	Zinco . . / Stagno .	$Zn\ Sn$	35,61 / 64,37	142,5	145,0
6ª	Zinco . . / Stagno .	$Zn\ Sn^2$	21,65 / 78,35	153,3	156,2
7ª	Zinco . . / Stagno .	$Zn\ Sn^3$	15,15 / 84,85	153,7	156,8
8ª	Zinco . . / Stagno .	$Zn\ Sn^4$	12,12 / 87,88	147,5	151,8
9ª	Zinco . . / Stagno .	$Zn\ Sn^5$	9,95 / 90,05	148,7	151,8

Digitized by Google

Specchio quarto.

	Leghe metalliche		Proporzioni in cui vi sono contenuti i metalli componenti	Dilatazioni e contrazioni medie per 100° cent. corrette sottraendo il numero 20. da 0° a 100°	da 100° a 0°
1ª	Piombo . Antimonio.	$Pb^5 Sb$	88,92 11,08	163,7	166,2
2ª	Piombo . Antimonio.	$Pb^4 Sb$	86,53 13,48	152,8	159,5
3ª	Piombo . Antimonio.	$Pb^3 Sb$	82,80 17,20	149,3	152,0
4ª	Piombo . Antimonio.	$Pb^2 Sb$	76,32 26,68	140,0	141,8
5ª	Piombo . Antimonio.	$Pb\ Sb$	61,61 38,39	114,3	118,7
6ª	Piombo . Antimonio.	$Pb\ Sb^2$	47,60 52,40	97,5	98,7
7ª	Piombo . Antimonio.	$Pb\ Sb^3$	34,86 65,14	93,5	93,1
8ª	Piombo . Antimonio.	$Pb\ Sb^4$	28,63 71,37	83,7	85,0
9ª	Piombo . Antimonio.	$Pb\ Sb^5$	24,30 75,70	76,2	78,1

DILATOMETRO (*chim. e fis.*). — Strumento che fu congegnato da Ermanno Kopp per determinare la dilatazione apparente dei liquidi. È costrutto alla foggia di un termometro (*vedi* LIQUIDI).

DILATOMETRO ALCOLOMETRICO (*chim. tecn.*). — Strumento immaginato da Silbermann per misurare la proporzione di alcole contenuto in un liquido più o meno acquoso, e che fu descritto in quest'Opera nel vol. I, pag. 569.

DILITURICO ACIDO (*chim. gen.*). — Ne fu fatta la descrizione nel vol. III, pag. 32, parlando dell'*acido barbiturico*. Ora diremo de' suoi sali.

Diliturato di potassa monobasico, $C^4H^2KAz^3O^5$. — Precipitato bianco che si ottiene aggiungendo dell'acido cloridrico ad una soluzione di acido diliturico nella potassa; è poco solubile, perfino a caldo.

Diliturato di potassa bibasico, $C^4HK^2Az^3O^5$. — Si forma dal trattamento del diliturato di ammoniaca colla potassa. È in begli aghetti gialli, insolubili nella potassa concentrata. L'acqua lo decompone, separandone del sale monobasico.

Il calore lo scompone in cianato di potassa, acido cianico e anidride carbonica:

$$C^4HK^2Az^3O^5 = 2CAzKO + CAzHO + CO^2.$$

Diliturato monosodico, $C^4H^2NaAz^3O^5$. — Si mesce a caldo una soluzione di acetato di soda coll'acido diliturico. Il sale cristallizza per raffreddamento. Si può anche preparare col diliturato di bario ed il solfato di soda.

Cristallizza in lunghi aghi scoloriti e setacei. È il più solubile fra i diliturati.

Diliturato monoammonico, $C^4H^2(AzH^4)Az^3O^5$. — È il precipitato bianco e cristallino che si produce quando si aggiunge ammoniaca od un sale di essa all'acido diliturico in soluzione.

È pochissimo solubile nell'acqua fredda ed alquanto di più nella calda, d'onde cristallizza per raffreddamento in laminette splendenti. Non è alterato dall'ammoniaca nè dall'acido nitrico. Si scioglie senza scomposizione nell'acido solforico concentrato, da cui l'acqua lo riprecipita. La potassa concentrata lo colora di giallo senza che lo sciolga; quando è diluita lo scioglie scacciandone l'ammoniaca, e ingenera del diliturato bipotassico. Brucia con fumo.

Diliturato di barita. — Aghetti sottili, che si ottengono tra l'acido diliturico e l'acetato di barita,

Digitized by Google

decomponibile dai solfati solubili, ma non dall'acido solforico.

Si combina col cloruro di bario. Si ha un sale in bei cristalli, che somiglia alle lamine di gesso, e che si forma tra l'acido diliturico ed il cloruro di bario. Questo doppio sale ha per formola

$$C^4H^2Ba''Az^3O^5,Ba''Cl + 2H^2O.$$

Perde l'acqua combinata a 140°.

Diliturato di calce, $(C^4H^2Az^3O^5)^2\overset{\prime\prime}{Ca} + 8H^2O$. — Si prepara come il sale corrispondente di barita, e perde l'acqua a 140°.

Diliturato ferroso, $(C^4H^2Az^3O^5)^2\overset{\prime\prime}{Fe} + 16H^2O$. — Precipitato bianco e cristallino, solubile pochissimo nell'acqua, e che si produce tra il solfato ferroso e l'acido diliturico. Scaldandolo a 120° perde 12 molecole di acqua; a più alta temperatura si scompone.

Diliturato ferrico, $(C^4H^2Az^3O^5)^6\overset{\text{vi}}{Fe^2} + xH^2O$. — Si ottiene dal cloruro ferrico Fe^2Cl^6 fatto reagire coll'acido diliturico.

È in aghetti gialli, pochissimo solubili nell'acqua sì fredda che calda. Scaldandolo tra 110 e 120° perde l'acqua combinata; a più forte calore dà in iscoppio.

Diliturato di argento monobasico,

$$C^4H^2AgAz^3O^5 + 2H^2O.$$

Si forma dal nitrato di argento in soluzione diluita quando si tratta coll'acido diliturico.

È in bei cristalli prismatici ed incolori, quasi insolubili nell'acqua fredda, poco solubili nella calda. Scaldandolo ingiallisce e scoppia.

Diliturato di argento tribasico, $C^4Ag^3Az^3O^5$. — Nasce tra l'acido diliturico e l'acetato di argento allorchè si aggiunge il primo al secondo tenuto in eccedenza ed in soluzione calda.

Cristallizza in piccoli aghetti gialli pochissimo solubili. Si scioglie nell'acido diliturico producendo del sale monobasico. Scaldandolo esplode; effetto che non dà colla sola percussione.

DILLNITE (*chim. min.*). — Varietà di collirite, che forma la ganga del diasporo di Schemnitz. Analizzata da Karafiat, ha dato:

Silice	23,53
Allumina	53,00
Magnesia	1,76
Calce	0,88
Acqua	20,05

DILUZIONE (*chim. gen.*). — Operazione per la quale si rendono meno concentrate le soluzioni dei varii corpi, aggiungendo nuova quantità di solvente. Talvolta si usa eziandio per dire che un dato liquido o spiritoso od acido od alcalino fu mischiato con date proporzioni di acqua, affine di diminuirne la energia chimica, o farlo atto a certe operazioni, per le quali non servirebbe in quello stato in cui sarebbe senza l'aggiunta dell'acqua.

DIMETILBENZINA, $C^8H^{10} = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$ (sin. *xilol, xilene, idruro di xilenile, idruro di tolnile, petrol*). (*chim. gen.*). — Carburo d'idrogeno della serie C^nH^{2n-6}, omologo della benzina. Fu scoperto da Cahours (1850) fra i prodotti della distillazione del legno e specialmente nell'olio che si separa dall'alcole metilico greggio del commercio, per l'aggiunta d'acqua; gli diede il nome di *xilene*, da ξυλον, legno.

Mansfield ed Ure, ed in seguito Ritthausen ed Hilkemkamp lo rinvennero nel catrame di carbon fossile (1854). Pelletier, Walter e Church (1855) confermarono questi risultati. Wölkel descrisse sotto il nome di xilene un carburo bollente da 130-150° rinvenuto nel catrame del legno di faggio. Fu trovato pure nel catrame della torba e degli schisti (Vohl, 1857). Béchamp e Nacquet (1863) dal catrame di carbon fossile separarono un liquido bollente da 139°,5 a 140°,5, che considerarono come cumene. Ugo Müller e Warren de la Rue (1857) trovarono lo xilene ne' petrolii di Burmah, e Bussenius ed Eissenstuck (1860) lo trassero dai petrolii di Sehnde nell'Annover; Bussenius ed Eissenstuck lo denominarono *petrol*, credendolo un carburo speciale, e ne descrissero varii derivati nitrici ed ammidati. Pebal e Freund (1861) rinvennero i carburi C^nH^{2n-6} (dal benzolo sino al cimene) nel petrolio di Borislaw in Gallizia.

Tutti questi chimici ritennero che il punto d'ebollizione dello *xilene* fosse da 125—130° sino a che Beilstein e Kögler dimostrarono che la parte dell'olio di catrame bollente a circa 140° non è costituita da cumene ma da xilene puro. Finalmente Fittig e Glinzer (1865) ottennero sinteticamente la dimetilbenzina che credettero identica col xilene del carbon fossile.

Le cose erano a queste punto quando A. Kekulé emise la feconda ipotesi intorno alla costituzione delle sostanze aromatiche (*vedi* AROMATICI COMPOSTI); secondo questa teoria, è possibile l'esistenza di almeno tre dimetilbenzine isomere (1), dipendente dal posto chimico relativamente occupato dai due metili nella benzina: se i due metili sono vicini, s'avrà *l'ortodimetilbenzina* (1.2); se hanno un atomo di idrogeno intermedio, allora s'avrà la *metadimetilbenzina* (1.3), e se hanno due atomi d'idrogeno intermedii, la *paradimetilbenzina* (1.4). Questa è la

(1) Il Baeyer (1868) però pei composti della serie *orto*, cioè dove i due gruppi sostituiti occupano due posti vicini, ammette che ne possano esistere due, secondo che i due atomi di carbonio ai quali appartengono i due

nomenclatura, in generale, usata dai chimici pei derivati sostituiti della benzina (1).

La dimetilbenzina ottenuta da Fittig nel 1864 è il termine *para*. In seguito distillando il mesitilenato di calcio ebbe la *metadimetilbenzina*, e finalmente nel 1869 lo stesso chimico fece conoscere la terza modificazione possibile, cioè l'*ortodimetilbenzina*.

Lo xilene del carbon fossile, dopo le ricerche di Fittig, è da considerarsi come una miscela di *meta* e *paradimetilbenzina*. Come quarto isomero conosciuto dello xilene, descriveremo anche l'*etilbenzina*. Ecco un quadro riassuntivo di questi quattro carburi:

		Punti di ebollizione.
Orto-dimetilbenzina,	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$	140-141° (Fittig e Bieber).
Meta- »	»	137-138° (Fittig).
Para- »	»	136° (Fittig, Jannasch).
Etilbenzina	$C^6H^5.CH^2.CH^3$	135° (Fittig, Berthelot).

Questi quattro carburi, più che pel punto d'ebollizione, si differenziano per i loro prodotti di ossidazione e per i derivati di sostituzione.

Alla serie *para* appartengono i composti *toluici*, i più importanti dei quali furono scoperti e studiati da Cannizzaro: le formole seguenti dimostrano i loro rapporti col paraxilene:

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ paraxilene — $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2.Cl\end{matrix}\right.$ cloruro di toluile — $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2OH\end{matrix}\right.$ alcole paratoluico — $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CHO\end{matrix}\right.$ aldeide paratoluica — $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right.$ acido paratoluico

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right.$ cloruro di tollilene — $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\CH^2.OH\end{matrix}\right.$ glicol tollilenico di Grimaux — $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\CO\ .OH\end{matrix}\right.$ acido ossitoluico di Kekulè (ossimetilfenilformico) — $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ acido teraftalico (paraftalico).

S'intende come ai tre xileni devono corrispondere tre serie di composti toluici, isomere.

All'*etilbenzina* si rannoda l'acido α toluico scoperto da Strecker (1860) e che Cannizzaro ottenne dal cianuro di benzile:

$C^6H^5.CH^2.CH^3$ etilbenzina

$C^6H^5.CH^2.CO.OH$ acido α toluico o fenilacetico (2).

Dalle tre dimetilbenzine (xileni) possono derivare sei fenoli per sostituzione di OH ad H nel residuo fenico. Se ne conoscono tre, cioè il *meta* e *paraxilenolo* ottenuti da Wurtz (1868) ed il *florolo* che probabilmente è l'*ortoxilenolo*.

Ortodimetilbenzina (sin. *ortoxilene*). — Ottenuto da Bieber e Fittig (1869) distillando l'acido paraxilico con calce e rettificando il carburo sul sodio. La scomposizione dell'acido paraxilico avviene ad una temperatura più elevata che non per l'acido xilico. L'equazione seguente spiega la sua formazione:

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right. + CaH^2O^2 = H^2O + CaCO^3 + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3.\end{matrix}\right.$$

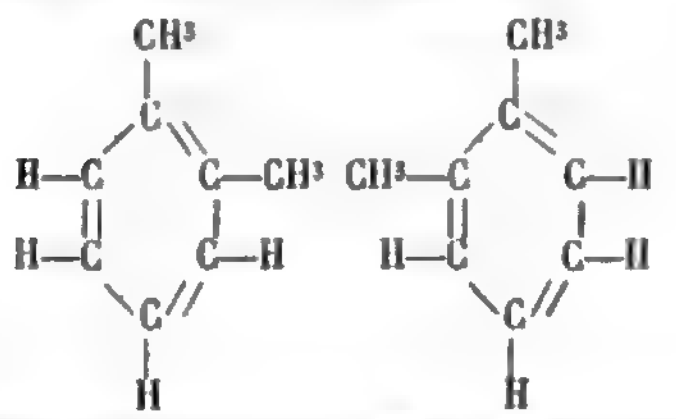
È liquido bollente a 140-141°. Scaldato per 8 a 9 ore con eccesso d'una mescolanza di acido nitrico e solforico si hanno due sostanze, una cristallizzata e fusibile a 55°, e l'altra liquida, che sembrano derivati nitrici.

È attaccato difficilmente dall'acido nitrico diluito, con formazione di acido *ortotoluico* fusibile a 102°:

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + O^3 = H^2O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO.OH.\end{matrix}\right.$$

Da una mescolanza di bicromato potassico ed acido solforico viene completamente distrutto. Probabilmente si forma acido *ftalico* (orto), fusibile a

gruppi sostituiti sono congiunti per una o due valenze. Quindi s'avrebbero due *orto-dimetilbenzine*:



Queste vedute del Baeyer, benchè molto ingegnose, non sono ancora appoggiate da numerosi fatti per ammetterle definitivamente. (I. G.).

(1) Alcuni chimici, dietro specialmente i lavori di V. Meyer, assegnano i posti 1.3 ai derivati *orto*, 1.2 a quelli *meta*. (I. G.).

(2) Preparato nel 1869 per sintesi da Zincke trattando l'etere monocloracetico con bromuro di fenile, a circa 200° c., in presenza di rame o zinco. (I. G.).

Digitized by Google

182°, il quale, come si sa, è scomposto dalla miscela cromica con grande facilità.

Il florone $C^6H^4 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ è il chinone corrispondente a questo idrocarburo. Bieber e Fittig credono che l'*ortoxilene*, insieme alle altre due modificazioni isomeriche, si trovi nell'olio di catrame del carbon fossile.

Metadimetilbenzina (sin. *metaxilene*, *isoxilene*). — Fu preparato da Fittig e Velguth (1867) distillando il *mesitilenato di calcio*. Trovasi abbondante (circa 90 per 100) nel xilene del carbon fossile, insieme col paraxilene, dal quale non si può separare per distillazioni frazionate. Tawildarow lo prepara facendo bollire lungo tempo lo xilene del carbon fossile con acido nitrico diluito, in modo che lo xilene sia in eccesso; in questo caso è ossidato solamente il paraxilene, e si separa in seguito il metaxilene per distillazione.

Nel 1870 Fittig l'ottenne distillando a bassa temperatura l'acido xililico con calce. Si purifica rettificandolo sul sodio. Liquido incoloro, bollente a 137—138°. Non è attaccato dall'acido nitrico diluito; coll'acido cromico fornisce acido *isoftalico* (meta) fusibile a 300°. Per l'azione del sodio e anidride carbonica sul monobromometaxilene si ha l'acido *xililico* (Kekulè):

$$C^6H^3Br\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} + Na^2 + CO^2 = NaBr + C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CO.ONa\end{cases}$$

Derivati nitrosostituiti.

Mononitrometaxilene, $C^8H^9AzO^2$. — Ottenuto per l'azione dell'acido nitrico concentrato sullo xilene del carbon fossile (Deumelandt). Si purifica lavandolo con ammoniaca e distillandolo in una corrente di anidride carbonica. Riscaldato sopra i 140° fa esplosione (Deumelandt). È liquido giallastro bollente a 237-239°. Si solidifica a bassa temperatura, e fonde a 2° (Tawildarow).

Dinitrometaxilene, $C^8H^8(AzO^2)^2$. — S'ottiene facilmente riscaldando il metaxilene con acido nitrico concentrato. È in cristalli incolori, aghiformi, fusibili a 93° (Luhmann e Hollemann, Tawildarow), solubile nell'alcole a caldo.

Trinitrometaxilene, $C^8H^7(AzO^2)^3$. — Dal metaxilene con acido solforico e nitrico concentrati. Forma aghi incolori, fusibili a 176°; pochissimo solubile nell'alcole concentrato (Luhmann e Hollemann).

Ammidoderivati.

Ammidometaxilene (metaxilidina), $C^8H^9.AzH^2$. — La xilidina tratta dal xilene del carbon fossile sembra essere identica coll'ammidometaxilene; però la vera metaxilidina derivante dal metaxilene puro fu ottenuta ed esaminata da Tawildarow.

Scoperta da Cahours (1850), che l'ottenne trattando il nitroxilene con solfuro d'ammonio; Church (1855) gli diede nome di xilidina.

Si prepara riducendo il nitrometaxilene con istagno ed acido cloridrico; indi si distilla il prodotto con potassa, in una corrente di vapor d'acqua. Il cloridrato, fatto ricristallizzare, viene ridistillato con potassa (Tawildarow). Si prepara anche in altro modo, cioè: dopo il trattamento con istagno ed acido cloridrico il liquido si rapprende in massa cristallina per formazione d'un sale doppio, $C^8H^{11}Az,HCl,2SnCl^2$; il quale, scomposto con acido solfidrico, dà, dopo filtrazione ed evaporazione, il cloridrato cristallizzato (Deumelandt). Si genera anche direttamente trattando il nitroxilene con ferro ed acido acetico (Deumelandt).

È liquido incoloro, che imbrunisce all'aria; bolle a 216°, Tawildarow; a 213-214°, Church; 212°, Hoffmann, Senz; 214-216° Deumelandt: ha densità 0,985 a 18°,5. Forma sali ben cristallizzati. L'*ossalato* è cristallizzato, solubile in 3,846 °/₀ d'acqua a 21°,5. Il *nitrato* cristallizza in lamine bianche untuose. L'*ossalato di xilidina* scaldato per qualche tempo a 210° svolge acqua, xilidina, anidride carbonica ed ossido di carbonio; il residuo esaurito con acqua fredda è ripreso con benzina, dalla quale si separa la *dixililossammide*, $C^2O^2.Az^2H^2.(C^8H^9)^2$, cristallizzata in aghi setosi, fusibili a 204° (Senz, 1869).

La metaxilidina, trattata con acido nitroso, fornisce il nitroxilenolo $C^8H^9(AzO^2)O$ fusibile a 69° (Tawildarow).

L'anilina del commercio contiene della xilidina; Hoffmann e Martius separarono per distillazioni frazionate la parte bollente a 212°, e sottoposta agli agenti ossidanti, tanto a sè sola, come mescolata colla toluidina, non forni loro materie coloranti; mescolata però con anilina, ottennero per ossidazione una materia rosso-cremisi, $C^{32}H^{33}Az^3,H^2O$ detta *rosso di xilidina*, formata in virtù dell'equazione seguente:

$$C^6H^7Az + 2C^8H^{11}Az + H^2O - 3H^2 = C^{32}H^{33}Az^3,H^2O.$$

Per l'azione dell'etere *clorossicarbonico* sulla xilidina si forma la *xililuretana*, $CO < \begin{matrix} AzHC^8H^9 \\ OC^2H^5 \end{matrix}$ cristallizzata in aghi fusibili a 58° (Hoffmann).

I derivati bromati ed acetilici di questa sostanza furono esaminati da Senz (1870) operando sopra la xilidina bollente a 212°-213° e proveniente dalle porzioni superiori dell'anilina commerciale.

Acetoxilide, $C^8H^9.AzHC^2H^3O$. — Si ottiene facendo bollire per due giorni la xilidina con acido acetico cristallizzabile. È poco solubile nell'acqua fredda, più nella calda, da cui si separa in aghi bianchi fusibili a 112-113°. (Il derivato acetilico preparato dalla metaxilidina pura fonde a 123° e bolle a 310°, secondo Tawildarow). La potassa la scompone in xilidina e acetato potassico. Agitando una soluzione acquosa d'acetoxilide con acqua di bromo sino a colorazione gialla del liquido, si forma un precipitato rossastro d'*acetoxilide monobromata* cristallizzata in aghi; si ha l'*acetoxilide bibromica* trattando l'acetoxilide con quantità calcolata di bromo. È in cristalli brillanti, solubili in alcole, non nell'acqua.

Xilidina monobromata, $C^8H^8Br.AzH^2$. — Non si ottiene direttamente dalla xilidina. Si prepara distillando l'*acetoxilide monobromica* con soda. È insolubile nell'acqua fredda, poco nella bollente, molto nell'alcole ed etere. Dall'alcole diluito si separa in cristalli fusibili a 96-97°. Il *cloridrato* è solubile nell'acqua bollente, il *cloroplatinato* è un precipitato cristallino giallo.

Xilidina bibromurata, $C^8H^8Br^2.AzH^2$. — Ottenuta analogamente alla precedente. È poco solubile nell'acqua bollente; dall'alcole cristallizza in aghi. Il cloridrato perde l'acido cloridrico per evaporazione.

Xililurea, $COAz^2H^3C^8H^9$. — Si forma per l'azione del cianato di potassio sul solfato di xilidina. Cristallizza in aghi fusibili a 186°, solubili in alcole, non nell'acqua.

Dixililurea, $CO.Az^2H^2.(C^8H^9)^2$. — Scaldando l'urea col triplo del suo peso di xilidina. È in aghi bianchi fusibili a 250° (Senz, 1870).

Dixililguanidina (*mexilidina*), $C\left\{\begin{matrix}(AzH.C^8H^9)^2\\ AzH.\end{matrix}\right.$ — Si genera per l'azione del cloruro di cianogeno gasoso sulla xilidina secca.

Si presenta in grandi lamine bianche, solubili in alcole ed etere, poco nell'acqua fredda. Forma un cloroplatinato

$$(C^{17}H^{21}Az^3,HCl)^2,PtCl^4$$

ben cristallizzato. Si forma anche disolforando la *solfocarboxilide* $(C^8H^9)^2\left\{\begin{matrix}CS\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3$ con ossido di piombo in presenza dell'ammoniaca alcolica (Senz).

Dimetilxilidina, $C^8H^9.Az(CH^3)^2$. — La dimetilxilidina fu ottenuta direttamente, introducendo il metile nel gruppo fenico dell'anilina. Perciò Hoffmann e Martius scaldano il cloridrato d'anilina con alcole metilico, per 6 a 10 ore, a 280-300°, in vaso ad autoclave, ed ottengono la dimetilanilina: ripetendo la stessa operazione a 300° dopo aver aggiunto nuovo alcole metilico all'olio separato dal primo trattamento, si ha un olio che contiene *dimetilanilina*, *dimetiltoluidina*, *dimetilxilidina*, ecc. La *dimetilxilidina* si trova nella porzione bollente a 210-222°. L'introduzione del metile nel gruppo fenico dell'anilina si spiega colle seguenti equazioni:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\ CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right\}Az,HCl}_{\text{cloridrato di dimetilanilina}} + CH^3.OH = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^4.CH^3\\ CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right\}Az,HCl}_{\text{cloridrato di dimetiltoluidina.}} + H^2O$$

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4.CH^3\\ CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right\}Az,HCl + CH^3.OH = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^3.(CH^3)^2\\ CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right\}Az,HCl}_{\text{cloridrato di dimetilxilidina.}} + H^2O$$

La frazione dell'olio bollente a 218-222° fornisce con ioduro di metile l'*ioduro di xililtrimetilammonio* $[[C^6H^3.(CH^3)^2](CH^3)^3Az]I$ ben cristallizzato. Fu analizzato il cloroplatinato, anch'esso ben cristallizzato.

La *xilidina* è isomerica colla *xililammina*, bollente a 196° (Pieper, 1869), corrispondente all'alcole toluico:

$$\underbrace{C^6H^3.AzH^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{xilidina}} \qquad \underbrace{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^2.AzH^2\\ CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{xililammina.}}$$

È isomerica inoltre coll'*ammidoetilbenzina*, colla *dimetilanilina*, *etilanilina*, *metiltoluidina* e con la *collidina* della serie *piridinica*.

Ammidonitrometaxilene, $C^8H^8.AzH^2.AzO^4$. — Si ottiene per l'azione del solfuro d'ammonio sul dinitrometaxilol. È in cristalli monoclinici, fusibili a 123°, poco solubili nell'acqua bollente. Il *cloridrato* forma cristalli gialli solubili. Il *solfato* cristallizza in aghi. Trattato con acido nitroso, fornisce il *diazonitrometaxilene*, composto poco esaminato (Tawildarow).

Dinitroammidometaxilene, $C^8H^7(AzO^2)^2.AzH^2$. — È in cristalli gialli, solubili nell'alcole, poco nell'acqua. Fonde a 192°. Ha appena proprietà basiche.

Digitized by Google

Diammidometaxilene, $C^8H^8.(AzH^2)^2$ (*metaxilendiammina*). — Si ottiene dal dinitrometaxilene con acido cloridrico e zinco. Cristallizza in prismi incolori fusibili a 152°. Solubile in acqua ed in alcole bollente. Il *cloridrato* è solubile nell'acqua, dalla quale si separa, per l'azione dell'acido cloridrico, in prismi incolori, monoclinici. Il *solfato* è solubile. Per l'azione dell'acqua di bromo sul cloridrato si ha la *monobromoxilendiammina* $C^8H^7Br(AzH^2)^2$ cristallizzata in aghi solubili nell'alcole; forma un bromidrato $C^8H^7Br(AzH^2)^2,2HBr$ (Hollemann).

Nitrodiammidometaxilene $C^8H^7(AzO^2)(AzH^2)^2$ (sinon. *nitroxilendiammina*, *nitropetroldiammina*). — È in grossi prismi rossi, quasi insolubili nell'acqua fredda, solubili nella bollente e nell'alcole. Fonde a 213°. Per l'azione dell'ioduro d'etile fornisce il derivato *trietilico*, in piccole scaglie gialle, del quale si conosce anche l'iodidrato cristallizzato in prismi rombici. Il solfato $C^8H^7(AzO^2)(AzH^2)^2.H^2SO^4 + 2H^2O$ forma prismi esagonali, gialli. Il *cloroplatinato* è in tavole esagonali d'un giallo d'oro.

Si prepara trattando il trinitroxilene con soluzione alcolica di solfuro d'ammonio. Si disse *nitropetroldiammina* perchè ottenuta per la prima volta dal xilene de' petrolii di Schade e detto da Bussenius *petrol*.

Hollemann, che intorno questo derivato ripetè le esperienze di Bussenius e l Eissenstuck, di Müller e Beilstein, riducendo il trinitroxilene avrebbe ottenuto il *triammidoxilene* $C^8H^7(AzH^2)^3$, il quale fornisce un cloridrato $C^8H^7(AzH^2)^3,2HCl$.

Derivati bromurati.

Monobromometaxilene, $C^6H^3Br\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$. — Per prepararlo si aggiunge dell'acqua allo xilene mantenuto freddo, indi vi si versa del bromo a goccia a goccia. Per 60 gr. di xilene occorrono 100 gr. di bromo. Dopo qualche giorno si separa un olio che si sottomette alla distillazione con una grande quantità di acqua: prima distilla lo xilene inalterato, e quando il prodotto distillato è più denso dell'acqua, si cambia recipiente e si raccoglie.

Lo xilene monobromato è un liquido incoloro di densità 1,335 a 21°, e bolle a 212°, Beilstein e Walforrs (203-204°, Fittig; 203°, Kekulè); ha odore irritante. Trattato con sodio e ioduro di metile fornisce il *pseudocumene* (*vedi* CUMENE).

Dibromometaxilene, $C^6H^2Br^2(CH^3)^2$. — Si forma lasciando in contatto, a freddo, 1 mol. di xilene e due di bromo; si lava, si distilla e si fa cristallizzare dall'alcole bollente. È in lamine cristalline bianche, splendenti. Fonde a 72°, bolle a 255-256°; è poco solubile nell'alcole freddo. L'acido nitrico fumante lo trasforma in *nitrodibromometaxilene*

$$C^8H^7(AzO^2)Br^2$$

fusibile a 108° e che cristallizza dall'alcole in lunghi aghi incolori.

Tetrabromometaxilene, $C^6Br^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$. - Lunghi aghi fini, difficilmente solubili in acqua. Fonde a 241°. Riche e Bérard (1864) prepararono il tribromoxilene, il quale per l'azione dell'acido nitrico fornisce un composto $C^8H^6(AzO^2)Br^3$ ben cristallizzato.

Solfoderivati. — *Vedi* XILENE DEL CARBON FOSSILE, pag. 546.

Paradimetilbenzina (sin. *paraxilene*, *metiltoluene*, *metilbenzile*). — Esiste in piccola quantità nel xilene del carbon fossile. Fu ottenuto per sintesi da Fittig e Glinzer (1865) trattando con sodio una miscela di *parabromotoluene* bollente a 180°, e ioduro di metile:

$$C^6H^4Br.CH^3 + CH^3.I + Na^2 = INa + BrNa + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

Nel 1870 Meyer lo preparò sottoponendo la parabibromobenzina, in soluzione eterea, all'azione del sodio e ioduro di metile, e raffreddando la mescolanza a 0°.

È un liquido incoloro che bolle a 136°, si solidifica a bassa temperatura cristallizzando in grossi prismi monoclinici fusibili a 15° (Jannasch, 1871); dens. 0,8621 a 19°.

Per lunga ebollizione con acido nitrico diluito fornisce acido *paratoluico* fusibile a 176°, e con anidride cromica genera acido *teraftalico* (Fittig, Meyer):

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. \quad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{ac. paratoluico}} \quad \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{ac. teraftalico.}}$$

Lo xilene che si trova fra i prodotti di scomposizione della canfora col cloruro di zinco, sembra essere *paradimetilbenzina*, perchè per ossidazione fornisce acido teraftalico (Fittig e Köbrick). Berthelot (1867) distillando una mescolanza di acetato e benzoato calcico ottenne toluene e piccole quantità di xilene che gli fornì acido teraftalico.

Derivati nitrici.

Dinitroparaxilene, $C^8H^8(AzO^2)^2$. — Il paraxilene trattato a freddo con acido nitrico fumante fornisce due derivati nitrici isomeri che si separano per cristallizzazioni dall'alcole. Uno meno solubile cristallizza in lunghi aghi fusibili a 123°,5; l'altro in cristalli monoclinici brillanti e trasparenti, fusibili a 93°, molto solubili nell'alcole.

Trinitroparaxilene, $C^8H^7(AzO^2)^3$. — Il paraxilene dà questo derivato per trattamento con acido sol-

forico e nitrico. Cristallizza dall'alcole bollente in lunghi aghi incolori e brillanti, fusibili a 137°. Poco solubile nell'alcole caldo, meno nell'alcole freddo.

Nitroammidoparaxilene, $C^8H^8(AzO^2).(AzH^2)$. — Preparasi dal derivato nitrico fusibile a 123°,5; cristallizza dall'alcole in lunghi aghi d'un giallo d'oro fusibili a 96° e sublimabili. Il *cloridrato*

$$C^8H^8(AzH^2)(AzO^2),HCl$$

è solubile in acqua ed alcole.

Derivati clorurati. — Il paraxilene trattato a 140° con una quantità insufficiente di cloro fornisce cloruro di tollilene $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^3Cl\end{matrix}\right.$ (Grimaux), che per ossidazione dà acido teraftalico (vedi più avanti *Xilene del carbon fossile*).

Derivati bromurati.

Monobromoparaxilene, $C^6H^3Br\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ — Ottenuto per l'azione del bromo sul paraxilene. Ossidato con acido cromico fornisce acido parabromotoluico fusibile a 205-206° (Ahrens). Trattato a freddo con acido nitrico fumante genera il *mononitroparabromoxilene* $C^8H^8(AzO^2)Br$ bollente a 260-265°. Per l'azione del sodio fornisce il *dixilile* $\left.\begin{matrix}C^8H^9\\C^8H^9\end{matrix}\right\}$ che è liquido bollente a 290-295°. Trattato con sodio e ioduro di metile fornisce il *pseudocumene* (*vedi* CUMENE). Per l'azione del sodio e ioduro di etile genera l'*etilparaxilene*, isomero del *cimene* (*vedi* CIMENE).

Dibromoparaxilene, $C^6H^2Br^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$. — È simile affatto al *dibromometaxilene*, fusibile a 72°. Con acido nitrico fornisce il *nitrodibromoparaxilene* fusibile a 112°. Con bicromato di potassio ed acido solforico diluito genera l'acido *dicloroparatoluico* fusibile a 185-186° (Fittig e Ahrens).

Isomero a questo è il *bromuro di tollilene*

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Br\\CH^2Br\end{matrix}\right.$$

che si forma per l'azione del bromo sul paraxilene scaldato a 150°. È in lamine cristalline incolore, fusibili a 145-147°; da questo si ottiene il *glicol tollilenico* $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\CH^2.OH\end{matrix}\right.$

Nella preparazione del bromuro di tollilene Grimaux ha separato un composto fusibile a 98-100° e che sembra una miscela di bromuro di tollilene con un derivato *tribromurato*.

Acido paraxilensolforico, $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\SO^3H\end{matrix}\right.$. — Si forma trattando il paraxilene con acido solforico. Il suo sale baritico è cristallizzato (Fittig e Glinzer).

Etilbenzina, $C^6H^5.CH^2.CH^3$ (sin. *etilfenile*, *idruro di stirolene* di Berthelot). — Ottenuto da Fittig e Tollens (1864) per trattamento con sodio di una miscela di benzina monobromata e bromuro d'etile, sciolto nell'etere:

$$C^6H^5.Br+C^2H^5Br+Na^2=2NaBr+C^6H^5.C^2H^5.$$

Si avverta però di non operare sopra più di 40 grammi di monobromobenzina per volta, altrimenti la reazione è troppo energica, e si otterrebbe bromuro d'etile, benzina e difenile (Fittig).

Lo stirolene scaldato a 280° con venti volte il suo peso di acido iodidrico fornisce come prodotto principale l'etilbenzina (da ciò il nome di idruro di stirolene datogli da Berthelot):

$$C^6H^5.C^2H^3+H^2=C^6H^5.C^2H^5.$$

Si forma l'etilbenzina anche scaldando la naftalina a 280° con 20 p. di acido iodidrico (Berthelot); nel qual caso è mescolata con molta dietilbenzina:

$$C^{10}H^8+4H^2=C^6H^5.C^2H^5+C^2H^6$$

$$C^{10}H^8+3H^2=C^6H^4.(C^2H^5)^2.$$

L'etilbenzina è un liquido incoloro, mobile, bollente a 135° (Fittig, Berthelot): dens. 0,866. Ossidata con mescolanza di acido solforico e bicromato potassico fornisce acido benzoico:

$$C^6H^5.C^2H^5+O^6=C^6H^5.CO.OH+CO^2+2H^2O.$$

Trattata a 280° con 80 parti di acido iodidrico fornisce idruro d'octile, idruro d'essile, e idruro d'etile (Berthelot).

Il vapore d'etilbenzina fatto passare attraverso un tubo di porcellana scaldato al rosso si decompone in grandi quantità di *stirolene* (a differenza della dimetilbenzina che in simil caso fornisce poco stirolene) ed in benzina; come prodotto secondario si forma un poco di toluene e xilene (dimetilbenzina).

L'etilbenzina sta in istretto rapporto collo stirolene e l'acetenilbenzina, come si scorge dalle seguenti formole:

1° $C^6H^5.CH^2—CH^3$, *etilbenzina*, *feniletile*.

2° $C^6H^5.CH=CH^2$, *vinilbenzina* o *stirolene*.

3° $C^6H^5.C\equiv CH$, *acetenilbenzina* o *fenilacetilene*,

cioè il 1° sarebbe *dimetile fenilato*, il 2° *etilene fenilato* ed il 3° *acetilene fenilato*.

Come dallo stirolene si possono far derivare per sostituzione tutti i composti cinnamici (fenilacrilici), così dall'etilbenzina possiamo far derivare i composti idrocinnamici (fenilpropionici):

Digitized by Google

$C^6H^5.CH{=}CH^2$, *stirolene.*
$C^6H^5.CH{=}CHBr$, *stirolene monobromico.*
$C^6H^5.CH{=}CH-CO.OH$, *ac. cinnamico.*
$C^6H^5.CH{=}CH-CHO$, *aldeide cinnamica.*
$C^6H^5.CH{=}CH-CH^2.OH$, *alcole cinnamico.*
ecc. ecc.

$C^6H^5.CH^2-CH^3$, *etilbenzina.*
$C^6H^5.CH^2-CH^2Br$, *bromuro d'etilfenile.*
$C^6H^5.CH^2-CH^2-CO.OH$, *acido idrocinnamico.*
$C^6H^5.CH^2-CH^2-CHO$, *aldeide idrocinnamica.*
$C^6H^5.CH^2-CH^2-CH^2.OH$, *alcole idrocinnamico.*
ecc. ecc.

Azione del cloro. — L'etilbenzina per l'azione a caldo del cloro secco genera il *cloruro etilfenilico*, $C^6H^5.CH^2-CH^2.Cl$, che è un liquido incoloro, bollente a 200—204°, e contemporaneamente si formano prodotti bollenti a temperatura più elevata. Questo cloruro per distillazione in parte si scompone formando acido cloridrico e stirolene. Trattato con cianuro di potassio genera il cianuro corrispondente, che sotto l'azione di una soluzione alcolica di potassa si trasforma in acido idrocinnamico (Fittig e Kiesow):

$$C^6H^5.CH^2-CH^2.CAz + KHO + H^2O = AzH^3 + C^6H^5.CH^2-CH^2.CO.OK.$$

Un altro *cloruro etilfenilico* isomero

$$C^6H^5.CH.Cl-CH^3$$

fu ottenuto da Emmerling ed Engler trattando l'*alcole etilfenilico* (stirolilico) *secondario* con percloruro di fosforo. È un liquido oleoso, incoloro, d'odore aromatico, solubile nell'alcole e nell'etere, non nell'acqua. Con potassa alcolica sembra scomporsi in stirolene.

Azione del bromo. — Il bromo contenente un poco d'iodo agisce energicamente sull'etilbenzina; il prodotto della reazione lavato con soda ed acqua, dopo qualche giorno, e rettificandolo sul cloruro di calcio, fornisce l'*etilbenzina monobromata*

$$C^6H^4Br.C^2H^5 \text{ (Fittig)},$$

che è un liquido denso, limpido, bollente a 199° (Fittig, Thorpe). Questo composto non è attaccato dal bromo a freddo, ma verso i 100° dà un liquido viscoso, incoloro, denso, incristallizzabile e decomponibile per distillazione. L'etilbenzina monobromata per ossidazione fornisce acido *bromodracilico* (*parabromobenzoico*), secondo Fittig. Scaldato a 280° con 80 parti di acido iodidrico si comporta come l'etilbenzina (Berthelot). Trattato con sodio e ioduro d'etile, o ioduro di metile, fornisce la *dietilbenzina* o l'*etilmetilbenzina* (*vedi* CIMENE e CUMENE). Per l'azione del sodio e anidride carbonica genera l'*acido paraetilbenzoico* $C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OH \\ C^2H^5 \end{matrix}$, fusibile a 110° (Kekulé e Thorpe).

Se sull'etilbenzina si fa agire del bromo *puro* allora si ha un liquido che comincia a bollire a 145°; la porzione bollente a 180-190° contiene il *bromuro* $C^6H^5.CH^2-CH^2Br$, isomero coll'*etilbenzina monobromata*, che per distillazione, sotto pressione ordinaria, si scompone in acido bromidrico e stirolene (Thorpe). È un liquido denso, bollente a 148-152° sotto la pressione di 500^{mm}. Scaldato a 100° con 4 vol. d'alcole, fornisce l'*etere stirolil-etilico* $C^6H^5.CH^2.CH^2.OC^2H^5$, che bolle a 185-187°. L'acido iodidrico a 120° lo scompone formando l'*etere stirolilio didrico* $C^6H^5.CH^2-CH^2I$, bollente a 300-310°. Per l'azione dell'acetato potassico in soluzione alcolica a 120-130° fornisce l'acetato

$$C^6H^5.CH^2-CH^2.O.C^2H^3O,$$

bollente a 217—220°.

Il sodio non agisce a freddo sul *bromuro* in soluzione eterea, ma a caldo la reazione è molto energica, e si forma il *distirolile* di Berthelot $\begin{matrix} C^6H^5.CH^2-CH^2 \\ | \\ C^6H^5.CH^2-CH^2 \end{matrix}$ (Thorpe). Per l'azione della potassa l'etere stirolilbromidrico fornisce stirolene (Berthelot).

Il vapore di bromo reagendo sull'etilbenzina bollente dà origine ai due derivati bromurati, cioè all'*etere stirolilbromidrico* e all'*etilbenzina monobromica* (Berthelot).

Si conoscono due alcoli corrispondenti all'etilbenzina ed isomeri coll'*alcole toluico* di Cannizzaro, derivante dalla dimetilbenzina, cioè l'*alcole etilfenilico primario*, o *alcole stirolilico*, ottenuto da Berthelot trasformando l'etere stirolilbromidrico in acetato e scomponendo questo colla potassa; e l'*alcole etilfenilico secondario* ottenuto da Emmerling ed Engler per l'azione dell'amalgama di sodio sull'*acetofenone* sciolto nell'alcole (1).

Daremo un quadro dei principali derivati di questi due alcoli:

(1) L'*alcole etilfenilico secondario* cristallizza bene dall'alcole, è insolubile nell'acqua, fonde a 120° e distilla a 200° scomponendosi in acqua e stirol (?). Scaldato con cloruro di zinco perde dell'acqua e si ottiene un olio contenente benzina e stirolene.

L'*alcole etilfenilico primario* è liquido, più pesante dell'acqua, di odore aromatico e bollente a 225°.

(I. G.).

Digitized by Google

$$C^6H^5.CH^2 - CH^3$$

$C^6H^5.CH(OH) - CH^3$	$C^6H^5.CH^2 - CH^2.OH$
alcole etilfenilico secondario	alcole etilfenilico primario.
$C^6H^5.CHCl - CH^3$	$C^6H^5.CH^2 - CH^2.Cl$
cloruro etilfenilico secondario	cloruro etilfenilico primario.
=	$C^6H^5.CH^2 - CH^2.CAz$
	cianuro etilfenilico
=	$C^6H^5.CH^2 - CO^2.OH$
	acido alfatoluico.
$C^6H^5.CO.CH^3$	$C^6H^5.CH^2 - CHO$
acetofenone	aldeide alfatoluica.

Per mezzo del cianuro etilfenilico abbiamo visto che si ottiene l'acido idrocinnamico, e quindi dai derivati *feniletilici* si passa ai composti *fenilpropionici* (idrocinnamici) nello stesso modo che dai composti etilici si derivano i composti propionici; infatti abbiamo:

$$\underbrace{CH^3.CH^2.CAz}_{\text{cianuro d'etile}} + 2H^2O = AzH^3 + \underbrace{CH^3.CH^2.CO.OH}_{\text{acido propionico}}$$

$$\underbrace{C^6H^5.CH^2.CH^2.CAz}_{\text{cianuro di etilfenile}} + 2H^2O = AzH^3 + \underbrace{C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.OH}_{\text{ac. fenilpropionico o idrocinnamico.}}$$

Derivati nitrosostituiti dell'etilbenzina.

Mononitroetilbenzina, $C^6H^4.AzO^2.C^2H^5$. Delle tre modificazioni isomeriche possibili se ne conoscono due. Si formano trattando l'etilbenzina raffreddata a 0°, con acido nitrico a 1,47 dens. Il prodotto, lavato con acqua fredda ed ammoniaca, distilla tra 226-251°; da questo si separano i due derivati nitrici per distillazioni frazionate.

Ortonitroetilbenzina (α *nitroetilbenzina*). — Liquido bollente a 245-246°: dens. 1,124 a 25°. Ossidato con acido cromico è distrutto. Non cristallizza anche se molto raffreddato. Coll'acido solforico fumante dà un solfoacido, il cui sale baritico cristallizza in lunghi aghi, molto solubili in acqua e contenenti acqua di cristallizzazione.

Paranitroetilbenzina (β *nitroetilbenzina*). — Liquido bollente a 227-228°, di dens. 1,126 a 24°,5. Incristallizzabile; ossidato con acido cromico, fornisce *acido paranitrobenzoico* (*nitrodracilico*). Con acido solforico fumante genera un solfoacido, il cui sale baritico è cristallizzato in lamine anidre, poco solubili (Beilstein e Kühlberg, 1870).

Dinitroetilbenzina $C^6H^3(AzO^2)^2.C^2H^5$. Si forma insieme col trinitroderivato, trattando l'etilbenzina con mescolanza di acido nitrico e solforico. È un liquido trasparente, solubile nell'alcole caldo, incristallizzabile, e decomponibile per distillazione.

Trinitroetilbenzina. — È liquido viscoso, incristallizzabile, non distillabile.

Ammidoderivati. — Si conoscono due monoammidoetilbenzine corrispondenti ai due derivati mononitrici ed ottenute per l'azione dello zinco e acido cloridrico sulle due nitroetilbenzine.

α *Ammidoetilbenzina*, $C^6H^4.AzH^2.C^2H^5$. — È un liquido chiaro che bolle a 213-214°, di dens. 0,975 a 22°, e che imbrunisce all'aria. Fornisce un derivato acetilico, detto α *acetoxilide*, $C^6H^4.C^2H^5.AzHC^2H^3O$, bollente a 315-317°, fusibile a 94° e poco solubile in acqua bollente.

β *Ammidoetilbenzina*. — Liquido che bolle a 210-211° e si colora all'aria. Forma un composto metilico detto β *acetoxilide*, bollente a 304-305°, solubile molto nell'acqua bollente (Beilstein e Kühlberg).

Hoffmann ottenne dall'etilbenzina mononitrica un ammidoderivato bollente a 212° (miscela dei due derivati descritti) che non fornisce prodotti colorati per l'azione degli ossidanti, anche se mescolato coll'anilina.

Diammidonitroetilbenzina, $C^6H^3(AzH^2)^2AzO^2$. — Ottenuta riducendo il trinitroderivato con solfuro di ammonio. Cristallizza in lamine ranciate. Il suo cloridrato è molto solubile (Fittig).

Digitized by Google

Solfoderivati.

Acido etilbenzolsolforico, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\SO^3H\end{matrix}\right.$. — Preparato da Fittig e Tollens per l'azione dell'acido solforico fumante sull'etilbenzina. Forma degli aghi incolori e deliquescenti. Il suo sale di calcio è molto solubile in acqua e resta per evaporazione in massa splendente e trasparente. Il sale di bario è anidro e forma aghi setacei poco solubili nell'acqua.

Scaldando a 280° l'etilbenzolsolfato di potassio con tre volte il suo peso di potassa si ottengono due *etilfenoli* (xilenoli) isomeri, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\OH,\end{matrix}\right.$ uno solido bollente a 215°, l'altro liquido bollente a 212° (Fittig, Beilstein e Kühlberg). Teoricamente possono esistere *tre* monosolfoderivati dell'etilbenzina e *tre* etilfenoli; quindi è probabile che il sale di potassio impiegato fosse una miscela di due isomeri, avendo ottenuto due etilfenoli differenti.

Xilene del carbon fossile.

Preparazione. — Si separa per distillazione la parte dell'olio di catrame del carbon fossile che passa da 130-160°, e dopo lavamenti con soda e distillazioni frazionate si raccoglie la porzione bollente a 141°. Questa è trattata con acido solforico, che scioglie solamente lo xilene formando acido solfoxilenico, e lascia indisciolti varii carburi C^nH^{2n+2} e $C^{10}H^{16}$. L'acido solfoxilenico sottoposto a distillazione secca fornisce lo xilene puro (Beilstein).

È un liquido incoloro, di dens. 0,8621 a 19°, e bollente a 139° (Beilstein, Berthelot, Romier, Fittig). Warren (1865) trovò come punto d'ebollizione (corretto) 139°.8, e dens. 0,8780 a 0° e 0,866 a 15°.

La densità dello xilene a varie temperature è data dalla formola:

$$d=0,8770-0,0008415t-0,000000367t^2$$

essendo 0,8770 la densità a 0° (Louguinine 1867).

Il *coefficiente* di *dilatazione* del xilene, secondo Louguinine, è dato dalla formola:

$$\frac{dv}{dt}=0,000975+0,000001674.2t$$

dedotta dall'altra empirica che lega i volumi alle temperature:

$$v=1,0257+0,000975t+0,000001674t^2$$

in rapporto a quella della benzina a 0°.

Gladstone e Dale determinarono l'*indice di rifrazione* dello xilene di carbon fossile avente per densità 0,866 a 20°. Per le linee A D H ebbero i seguenti risultati:

Temperatura	A	D	H
a 11°	1.4888	1.4982	1.5300
» 28°	1.4788	1.4879	1.5192
» 42°	1.4716	1.4805	1.5166

Mendeleef (1861) trovò: dens. = 0,83087 a 15° ed il coefficiente di capillarità a 15° = 6.626.

Fatto passare attraverso un tubo scaldato al rosso fornisce i seguenti carburi, secondo Berthelot:

Benzina,
Toluene (prodotto principale),
Xilene, inalterato,
Stirolene,
Naftalina,
Antracene,
Crisene e benzeritrene.

La formazione di questi prodotti dev'essere rappresentata dalle seguenti equazioni:

$$\underbrace{C^8H^{10}}_{\text{xilene}} - H^2 = \underbrace{C^8H^8}_{\text{stirolene}}$$

$$3C^8H^{10} = \underbrace{2C^7H^8}_{\text{toluene}} + \underbrace{C^{10}H^8}_{\text{naftalina.}} + 3H^2$$

$$2C^7H^8 - 3H^2 = \underbrace{C^{14}H^{10}}_{\text{antracene.}}$$

Baeyer, trattando lo xilene con ioduro di fosfonio (iodidrato d'idrogeno fosforato) H^4PhI, riescì a combinarlo con H^4 e formare il carburo C^8H^{14}. Secondo questo chimico, sono i gruppi metili che facilitano la fissazione dell'idrogeno, infatti anche il mesitilene $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$, scaldato a 280° con ioduro di fosfonio, si unisce con H^6, ed il toluene nelle stesse condizioni si unisce con H^2. Da ciò si vede che ogni metile facilita l'unione del carburo con H^2; la benzina che non contiene metili, collo stesso reattivo, resta inalterata anche a 350°.

Costituzione e prodotti di ossidazione. — Beilstein ed Issel de Schepper (1866), ossidando lo xilene del carbon fossile con acido nitrico, ebbero acido *paratoluico*, e con acido cromico ottennero l'acido *teraftalico*; per cui, stando a questi risultati, era da ritenersi come identico al *paraxilene*. Al contrario, Fittig, confrontando il punto d'ebollizione, la densità e i prodotti di sostituzione, trovò che era quasi da identificarsi col metaxilene. In seguito, lo stesso Fittig (1869), ossidando lo xilene con un eccesso di acido cromico, ottenne molto acido *isoftalico* (meta) e poco acido *teraftalico* (separabili facilmente perchè il primo è molto più solubile del secondo). Ne dedusse quindi che lo xilene del carbon fossile è una miscela di *para* e *metaxilene*, quest'ultimo essendovi contenuto per circa 90 per 100, e alle volte anche più. Essendo il *paraxilene* molto più facilmente ossidabile che non il *metaxilene*, e Beilstein avendo adoprato una scarsa quantità di agente ossidante in rapporto al xilene, s'intende com'egli abbia ottenuto molto acido *teraftalico*.

Ossidato con permanganato di potassio dà origine ad acido toluico e acido teraftalico (Berthelot 1867).

Digitized by Google

Le esperienze di Fittig furono in seguito confermate. Tawildarow (1871) riescì ad ossidare lo xilene grezzo e ne ottenne *acido metatoluico*. Già prima, Ahrens, ossidando il bromoxilene del carbon fossile, preparò gli *acidi para* e *metatoluici*. Lo xilene trattato con ossicloruro di cromo CrO^2Cl^2 fornisce acido *metatoluico* ed acido *teraftalico* (Carstanjen, 1870).

Secondo Bieber e Fittig, nel xilene del carbon fossile vi sarebbero piccole quantità di *ortoxilene*.

Derivati clorurati.

Xilene monoclorurato, $C^6H^3Cl\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$. — Si ottiene per l'azione del cloro sul xilene in presenza di un poco d'iodo. È liquido incoloro bollente a 183-184° (178-188° Vogt), più pesante dell'acqua. Per l'azione dell'acido cromico si trasforma facilmente in *acido paraclorotoluico* fusibile a 203° (Volrath). Lo xilene clorurato messo in contatto con acido solforico fumante genera un acido *clorosolfoxilenico*, $C^6H^3Cl\left\{\begin{matrix}CH^2.SO^3H\\CH^3\end{matrix}\right.$, che per l'azione della potassa fusa dà origine all'acido *paracresotinico*, secondo Vogt (*vedi* CRESOLO).

Questo derivato clorurato è da annoverare forse fra i composti della *paradimetilbenzina*.

È isomero col cloruro di toluile (xilile) bollente a 193° e ottenuto da Cannizzaro trattando l'alcole toluico con acido cloridrico, oppure dirigendo una corrente di cloro nel vapore di xilene (Grimaux):

$$\underbrace{C^6H^3Cl\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{xilene monoclorurato}} \qquad \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.Cl\\CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{cloruro di toluile.}}$$

Secondo Church (1861), trattando lo xilene del carbon fossile con acido cloridrico e bicromato di potassio si ottiene un *cloruro di xilenile* bollente a 216-218° con decomposizione, di densità = 1,135, il quale distillato con cianuro di potassio fornisce il *cianuro di xilenile* = $C^8H^9.CAz$ in forma di olio pesante e di odore sgradevole. Questo, scaldato con potassa, si trasforma in *xililato di potassio* = $C^8H^9.CO.OK$.

Xilene biclorurato, $C^6H^2Cl^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$. — Si forma facendo agire per lungo tempo il cloro sul xilene; si lava il prodotto con soda, si dissecca sul cloruro di calcio e si rettifica.

È liquido bollente a 222°; a bassa temperatura è in forma di grandi scaglie fusibili da 20° a 30°. È corpo stabilissimo; l'acetato di potassio, d'argento, e il cianuro di potassio non vi hanno azione. Trattato con acido solforico e bicromato potassico, produce acido *dicloroparatoluico*, fusibile da 160 a 161°.

Probabilmente anch'esso è un derivato del paraxilene.

È isomero col *cloruro di tollilene* di Grimaux, bollente da 240 a 245° e fusibile a 100°:

$$\underbrace{C^6H^2Cl^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{xilene biclorurato}} \qquad \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right.}_{\text{cloruro di tollilene.}}$$

Xilene triclorurato, $C^6HCl^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$. — Facendo passare del cloro nel xilene mescolato ad un poco d'iodo sino a che si depone una massa cristallina, si ottiene del xilene triclorato. Si fa ricristallizzare dall'alcole. Aghi setacei, fusibili a 150°, bolle a 255°. Non è attaccato nè dall'acido nitrico, nè dalla mescolanza cromica (Hollemann e Volrath).

Derivati bromurati. — A questi si riferiscono composti appartenenti al *para* e *metaxilene* (vedi più sopra).

Nitroderivati. — *Mononitroxilene*. — Identico col *mononitrometaxilene* (vedi).

Dinitroxilene (vedi *binitroparaxilene*). — Secondo Romier, nell'olio di catrame del carbon fossile esiste un xilene non solubile nell'acido solforico e un altro solubile; dal primo ottenne un derivato binitrico fusibile a 92°, che cristallizza nel sistema clinorombico in prismi romboidali obliqui di 98°, 41' (Des Cloizeaux); dal secondo due derivati binitrici: l'α *binitroxilene* cristallizza in piccole lamine appartenenti al sistema clinorombico e derivanti da un prisma romboidale obliquo di 85°, 30'; il β *binitroxilene* cristallizza nel sistema triclino ed ha forma di un parallelepipedo obliquangolo di 109° (Des Cloizeaux).

Trinitroxilene. — Ottenuto per l'azione dell'acido nitrico e solforico sul xilene; si forma già a freddo dopo lungo tempo, e più rapidamente a caldo. Poco solubile nell'alcole freddo, cristallizza dall'alcole bollente in piccoli aghi o in lamine, fonde a 176-177° (Beilstein). È assai somigliante al *trinitrometaxilene*. Il *trinitropetrol* di Bussenius ed Eissenstuck fonde a 169°.

Ammidoderivati. Vedi *metadimetilbenzina*.

Azoxilene, $\begin{matrix}Az-C^6H^3-(CH^3)^2\\ \|\\ Az-C^6H^3-(CH^3)^2\end{matrix}$. — Si ottiene trattando il nitroxilene con amalgama di sodio in presenza di acido acetico. Cristallizzato in aghi rossi, fusibili a 120°. Per l'azione continuata dell'amalgama di sodio si hanno cristalli incolori, solubili in alcole ed etere, che probabilmente costituiscono l'*idrazoxilene*, $\begin{matrix}HAz-C^6H^3-(CH^3)^2\\ |\\ HAz-C^6H^3-(CH^3)^2\end{matrix}$ (Werigo e Jaworsky, 1864).

Solfoderivati.

Acido xilensolforico, $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\SO^2.OH\end{matrix}\right.$. — Ottenuto allo stato impuro da Church (1855). Beilstein, dopo

Digitized by

avere ottenuto lo xilene puro dall'olio di catrame, lo scioglie in un egual volume d'acido solforico fumante; dopo qualche giorno si mescola lo strato inferiore con acqua e si neutralizza con carbonato di bario, si filtra, e la soluzione evaporata dà dei piccoli cristalli di solfoxilenato baritico, il quale, trasformato in sale di piombo e scomposto questo con acido solfidrico, fornisce l'*acido xilensolforico*, che cristallizza ed è solubile nell'acqua. Distillato cautamente rigenera lo xilene.

Il *sale di potassio* è solubile in acqua ed alcole, e cristallizza dall'alcole in belle lamine.

Il *sale di bario*, $(C^8H^9SO^3)^2Ba+H^2O$, cristallizza in lamine brillanti, molto solubili nell'acqua; perde l'acqua di cristallizzazione essiccato sotto l'acido solforico.

Il *solfoxilenato di calcio*, ottenuto neutralizzando l'acido con calce, è solubilissimo nell'acqua ed anidro.

Il *sale di piombo* è solubilissimo.

Il *sale di rame*, prodotto trattando il sale baritico con solfato ramico, è solubilissimo nell'acqua e si depone in cristalli verdi evaporando la sua soluzione alcalina.

Lo xilene del carbon fossile essendo costituito da *para* e *metaxilene*, è probabilissimo che l'*acido xilensolforico* degli autori sia una miscela della specie *para* e *meta*, ed infatti Wurtz (1868) fondendo il *xilensolfato* di potassio con potassa ottenne il *para* e *metaxilenolo*, il primo *liquido*, il secondo *solido*:

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\SO^3K\end{matrix}\right.+KHO=K^2SO^3+\underbrace{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{xilenolo.}}$$

Acido xilenesolforoso, $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\SO^2H\end{matrix}\right.$. Fu preparato da Otto e Lindow per l'azione dell'amalgama di sodio sul *cloruro xilensolforoso* sciolto nell'etere. È in forma di un olio giallastro, poco solubile nell'acqua, solubile nell'etere, benzina ed alcole. Si decompone per distillazione. Assorbe l'ossigeno dell'aria trasformandosi in acido xilensolforico. L'acido solforico lo scioglie dando un liquido giallo, indi verde e azzurro d'indaco.

I suoi sali alcalini sono solubili e non assorbono (?) l'ossigeno dell'aria.

Il *sale di bario*, $(C^8H^9SO^2)^2Ba+2H^2O$, è in forma di lamelle bianche solubili nell'acqua.

Il *sale di calcio* contiene $3H^2O$.

I *sali d'argento e di piombo* sono precipitati bianchi.

Il suo etere, $C^8H^9SO.OC^2H^5$, è liquido denso, insolubile nell'acqua, decomponibile facilmente.

Il cloro trasforma l'acido xilensolforoso in cloruro:

$$C^8H^9SO^2H+2Cl=HCl+C^8H^9SO^2Cl.$$

L'idrogeno nascente lo trasforma in solfidrato di xilile o tioxilenolo, $C^8H^{10}S$.

La potassa fusa lo sdoppia a 250-300° in xilene e solfito potassico.

Scaldato in vaso chiuso con acqua, dà acido xilensolforico e del solfuro d'oxixilile, $C^{16}H^{18}S^2O^2$ (?).

La sua soluzione alcolica, trattata con acido nitroso, fornisce acido *nitroxilensolforico* e una materia resinosa (Otto e Lindow).

Cloruro xilene-solforoso, $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\SO^2Cl\end{matrix}\right.$. — Ottenuto per l'azione del percloruro di fosforo sul solfoxilenato di sodio (Schaepper), scaldando la miscela e purificando il prodotto con acqua. È un liquido non distillabile, giallastro, di odore disaggradevole; è attaccato dalla potassa solo all'ebollizione. Con zinco ed acido solforico si trasforma in *tioxilenolo* (Schaepper).

Lo xilene clorato, in contatto con acido solforico fumante e scaldato qualche ora in un pallone sormontato d'un refrigerante ascendente di Liebig, ha dato l'acido cloroxilensolforico $=C^8H^8ClSO^3H$, il cui sale di bario e di potassio sono solubili nell'acqua. Quest'ultimo, fuso con potassa, fornisce l'acido paracresotico (Vogt, 1869) (vedi *Cresotico acido*, vol. 5°, pag. 182).

Acido nitroxilenesolforico, $C^8H^8(AzO^2)SO^3H$. — Ottenuto per l'azione dell'acido solforico fumante sul nitroxilene.

Il suo sale di calcio, $(C^8H^8AzO^2SO^3)^2Ca+3H^2O$, costituisce dei bei cristalli gialli (Schaepper).

Trattato con solfuro d'ammonio, si trasforma in acido *ammidoxilensolforico*.

Acido ammidoxilensolforico, $C^8H^8(AzH^2).SO^3H$. — Si forma trattando a caldo il solfato di xilidina con acido solforico. È poco solubile nell'acqua fredda ed è cristallizzabile.

Il *sale di bario* è solubile e cristallizzato.

Lo xilene entro l'organismo animale si trasforma in *acido tolurico*, $\begin{matrix}CH^2.AzH(C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO\end{matrix}\right.\\|\\CO.OH\end{matrix}$, che si rinviene nelle urine (Schützen e Naunyn). Quest'acido tolurico presenta qualche differenza da quello preparato da Kraut direttamente con l'acido toluico; ma conoscendosi tre acidi toluici isomeri (derivati dai tre xileni), è chiaro che vi saranno anche tre acidi tolurici isomeri: con ciò si spiegano le differenze osservate dagli autori.

Amilxilene, $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.$. — Preparato da Bigot e Fittig per l'azione del sodio sopra una miscela di xilene monobromurato e bromuro d'amile. È liquido

incoloro bollente a 232-233°, di dens. = 0,8951 a 9°. Somiglia all'amilbenzina. I derivati nitrici sono sciropposi, non volatili. L'acido solforico fumante lo trasforma in un solfoacido, i cui sali di potassio e di bario non cristallizzano. Il bromo vi agisce già a freddo senza formare prodotti cristallizzati.

DIMETILDIETILFORMENE (*chim. gen.*),

$$C^7H^{16} = \begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2.CH^3 \\ CH^2.CH^3 \end{matrix}$$

(sin. *Carbodimetildietile*). — Ottenuto per l'azione del zincoetile sul *metilcloracetol*, $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ (Friedel e Ladenburg).

È un liquido bollente a 86°-87°; dens. 0,711 a 0° e 0,6958 a 20°5. È isomero coll' *idruro d'eptile* (*vedi* EPTILE [IDRURO D']).

DIMETILOSSALICO ACIDO, $C^4H^8O^3 = \begin{matrix} CMe^2OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$

(*chim. gen.*). — Si ottiene ponendo a reagire 2 molecole d'ioduro metilico ed 1 di ossalato metilico, con zinco granulato, mantenendo la temperatura a 90°, come si disse per l'acido dietossalico. Il liquido si solidifica in una massa cristallina. Si distilla e si tratta il prodotto con idrato baritico; si toglie l'eccesso della barita con una corrente di anidride carbonica e l'eccesso d'iodo con ossido di argento recentemente precipitato. Il liquido filtrato si evapora e cristallizza il sale di bario; da questo con acido solforico diluito si libera l'acido dimetilossalico che si cristallizza dalla soluzione eterea.

L'acido dimetilossalico è solido, bianco, cristallizzato in prismi simili a quelli dell'acido ossalico. Fonde a 75°,7 e lentamente si volatilizza. Si sublima a 50° e distilla a 212° inalterato. È un acido energico. Il sale di bario cristallizza in brillanti aghi, di odore speciale; è solubile in alcole ed acqua, ma insolubile nell'etere. Il sale d'argento preparato aggiungendo ossido d'argento all'acido libero, cristallizza in aghi dalla soluzione acquosa bollente.

L'acido dimetossalico ossidato con bicromato di potassio e acido solforico fornisce anidride carbonica, acqua e acetone (Chapmann):

$$\begin{matrix} C(CH^3)^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + O = CO^2 + H^2O + CH^3.CO.CH^3.$$

L'acido dimetilossalico è identico coll'acido acetonico (1) di Staedeler, coll'acido oxisobutirrico (Markownikoff) e coll'acido butillattico di Wurtz; esprimibili questi quattro acidi colla formola

$$\begin{matrix} H^3C & CH^3 \\ & \diagdown\ \diagup \\ & C.OH \\ & | \\ & CO.OH. \end{matrix}$$

Dimetossalato etilico, $\begin{matrix} CMe^2OH \\ | \\ CO.OEt. \end{matrix}$ — Si produce mettendo a digerire a 160° l'acido dimetossalico con alcole assoluto.

È liquido, di peso specifico = 0,9931 a 13°. Densità di vapore trovata = 4,67 (calcolato = 4,56). Importante è la metamorfosi che subisce sotto l'azione del tricloruro di fosforo o dell'anidride fosforica. Per questi agenti perde una molecola d'acqua e fornisce l'etere di un acido della serie acrilica:

$$3\left\{\begin{matrix} H^3C & CH^3 \\ & \vee \\ & COH \\ & | \\ & CO.OC^2H^5 \end{matrix}\right. + PhCl^3 = PhH^3O^3 + 3HCl + \underbrace{3\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C{=}CH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}\right.}_{\text{metacrilato d'etile.}}$$

$$\begin{matrix} H^3C & CH^3 \\ & \vee \\ & C.OH \\ & | \\ & CO.OC^2H^5 \end{matrix} + Ph^2O^5 = \underbrace{2PhHO^3}_{\text{ac. metafosforico}} + \underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C{=}CH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}}_{\text{metacrilato di etile.}}$$

Metamorfosi simile subisce l'etere dietossalico, e vedremo anche per l'etometossalato di etile che fornisce il metilcrotonato di etile.

Dimetossalato di metile. — Si forma nella mutua reazione dello zinco coll'ossalato e ioduro metilico. È solubile nell'acqua in tutte le proporzioni.

DIMORFINA (sin. *Dimorfite*) (*chim. min.*). — Il

(1) Però l'acido acetonico puro preparato da Markownikoff comincia a sublimarsi a 74° e fonde a 79°, mentre l'acido dimetilossalico sublima a 50° e fonde a 75°,7 (I. G.).

Digitized by Google

professore A. Scacchi trovò questo interessante solfuro di arsenico presso i fumaroli della solfatara nei campi Flegrei. Forma, sulle roccie alterate dalle esalazioni, dei piccoli cristallini di color giallo aranciato, translucidi o trasparenti, fragilissimi, appartenenti al sistema ortorombico, *ma con due diversi tipi geometrici*, donde il dimorfismo da cui derivò la denominazione della specie. Durezza = 1,5; peso specifico = 3,58. Composizione: solfo 24,55; arsenico 75,45. Scaldata in crogioletto di porcellana esala vapori odorosi, gialli, di sublimazione. Completamente solubile nell'acido nitrico.

DIMORFISMO. *Vedi* CRISTALLIZZAZIONE.

DINAMITE (*chim. tecn.*). — È una miscela di nitroglicerina con certe materie solide, e specialmente con certe varietà di silice o di allumina; fu proposta nel 1868 dall'ingegnere svedese A. Nobel, il quale trovò con tale mescolanza un felice e sicuro spediente onde ovviare ai terribili effetti che risultano dalla troppa instabilità della nitroglicerina liquida, traendo partito, nel tempo stesso, della formidabile potenza meccanica che s'ingenera nell'atto della sua combustione.

Preparazione. — L'apprestamento della dinamite comprende due operazioni distinte: la preparazione della nitroglicerina e la mescolanza di essa colla materia inerte polverosa. Di quest'ultima fase soltanto noi abbiamo qui da occuparci, giacchè della nitroglicerina si dirà diffusamente in apposito articolo.

Abbiamo detto essere la dinamite una miscela di nitroglicerina e di materie solide inerti; la definizione sarebbe forse più esatta, almeno per quanto riguarda la dinamite che si fabbrica attualmente, se l'avessimo chiamata una miscela di nitroglicerina con una speciale varietà di silice che si estrae presso Oberloke, nell'Annover. È una silice solubile negli acidi, friabilissima quando è ben secca, al punto da lasciarsi ridurre in farina colla sola compressione delle dita. Ha origine organica, e pare costituisse l'involucro siliceo di una varietà di alghe, le diatomacee; osservati, infatti, col microscopio, i grani di questa silice appaiono come altrettante cellule.

La silice in discorso possiede un considerevole potere assorbente pei liquidi; e per la sua struttura cellulare cadun granellino di essa forma come un piccolo vaso in cui il liquido si mantiene in forza della capillarità; nè mai avviene, infatti, che esso trasudi alla superficie della miscela. Detta silice è conosciuta in Germania col nome di *kieselguhr*.

La dinamite di qualità migliore, come tutta quella, in genere, che ci vien dalla Svezia e dalla Germania, contiene 75 per 100 di nitroglicerina e 25 per 100 di silice. In quella invece che fabbricavasi in Francia durante l'ultima guerra i due componenti stavano fra di loro in una proporzione esattamente inversa alla precedente, come rilevasi dalle memorie del Champion, di Girard, Millot e Vogt, relative a detta sostanza. A Parigi, durante l'ultimo assedio, impiegavasi, per la fabbricazione della dinamite, la terra cotta proveniente dai forni delle vetraie e da quelli per la cottura dei laterizii; altri impiegano la pietra molare macinata e certi grè ridotti in polvere finissima; superiore però ai materiali sopra indicati a noi constò essere il tripoli, il quale può assorbire fino al 32 per 100 di nitroglicerina, mentre i primi giungono tutto al più a ritenerne il 27 per 100. Appare intanto come ben diverse debbano essere le proprietà della dinamite preparata con materiali silicei ed alluminati di tal fatta, da quelle della dinamite che si fabbrica in Germania coll'impiego del kieselguhr, per cui crediamo che così importante materia sarà per lungo tempo ancora una specialità tutta germanica, a meno che venga a scoprirsi in altre regioni d'Europa un materiale siliceo che possegga le proprietà di quello sopra indicato.

Introducesi la polvere silicea in un vaso di grè o di porcellana, e vi si aggiunge da 70 a 75 per 100 di nitroglicerina, si agita con spatola di legno, fino a che sia raggiunta la massima omogeneità nella miscela. È della più grande importanza che la materia silicea sia prima ridotta allo stato di polvere finissima, giacchè basterebbe qualche grano di sabbia alquanto grosso per diminuire l'innocuità di tale composto. La dinamite ha per lo più la consistenza di polvere leggermente umida e nell'aspetto rassomiglia allo zucchero greggio; talvolta però ha consistenza di materia pastosa.

Proprietà. — La dinamite è capace di esplodere come la nitroglicerina, e gli effetti meccanici della esplosione sono identici nei due casi; havvi però una differenza notevolissima quanto ai mezzi occorrenti per determinare l'esplosione dell'uno e dell'altro composto: la nitroglicerina esplode colla maggiore facilità sia per effetti meccanici che calorifici, onde il suo impiego è oltremodo pericoloso, come ne fanno prova i non pochi disastri che in breve volger di anni si ebbero per essa a lamentare; la dinamite, invece, non esplode che in condizioni tutt'affatto speciali, come rilevasi dalle esperienze seguenti, che lo svedese Nobel eseguì pubblicamente, nel 1868, a Merstham Greystone Lime, e che miravano appunto allo scopo di segnalare la potenza della dinamite quando s'impiega quale agente esplosivo, e la sua innocuità in ogni altra circostanza.

Si preparò in presenza degli spettatori un certo numero di cartucce di dinamite, con involucri di carta sottile; ognuna di esse andava munita di miccia, la quale, accesa alla estremità libera, bruciava in ragione di 4^{m},50 per minuto. Sull'estremo della miccia che penetrava nella dinamite erasi infissa una cassula innescata con fulminato di mercurio. Si diede fuoco dapprima ad una cartuccia contenente

15 grammi di dinamite, collocata allo scoperto sopra una tavola di quercia, lunga 2 metri, larga 23 centimetri, e grossa 5 centimetri, i cui estremi posavano sopra due calastre. Ne seguì una fortissima detonazione, ed esaminata la tavola, si osservò che era stata forata da parte a parte, e che buon numero di scheggie erano state divelte e lanciate a distanza. Fu ripetuta l'esperienza con altra uguale cartuccia disposta sopra una tavola posata sul terreno, ed il risultato fu un profondo squarcio con ischianto e dislocamento di fibre e con proiezione di numerose scheggie. Per dimostrare l'innocuità della dinamite quando viene accesa col metodo ordinario, pel contatto, cioè, di un corpo in ignizione, il Nobel prese una cartuccia, la divise in due parti, e ad una di esse comunicò l'accensione con una miccia; la dinamite bruciò tranquillamente con bella fiamma, non lasciando come residuo che la materia silicea. L'altra metà fu accesa col mezzo dell'innesco fulminante e ne seguì una detonazione intensa. Onde provare poscia agli astanti come l'impiego di tale sostanza vada immune da ogni sorta di pericolo sia nel suo trasporto, sia nella conservazione in magazzini, si addivenne alle esperienze seguenti:

Una cassetta di legno contenente 4 chilogrammi di dinamite fu lanciata da un'altezza di 23 metri e fatta cadere sopra una roccia durissima; l'urto mandò in pezzi la cassetta, ma la dinamite rimase intatta. Una cassetta in tutto consimile alla precedente, e che conteneva uguale quantità di dinamite, fu gettata nel centro di un vasto braciere ardente; a capo di pochi istanti fu veduta inclinarsi sopra uno dei suoi lati ed uscirne una bella colonna di fiamma e di fumo che durò fino all'esaurimento della materia. Tali risultati, che non tardarono a divulgarsi, rassicurarono totalmente gli animi in merito alla perfetta innocuità del novello composto immaginato dal Nobel, e la fabbricazione della dinamite prese, soprattutto in Germania, uno sviluppo considerevole.

Con altre esperienze si cercò di determinare approssimativamente l'energia meccanica che si sviluppa nella esplosione della dinamite, e la sua forza spezzante in ispecie come agente di schianto per le mine, e si trovò che tal forza si può ragguagliare ad otto volte, circa, quella della polvere ordinaria. La sua azione è rapidissima e locale, e basta una piccolissima resistenza per utilizzarne tutta la forza. Può senza inconvenienti venir bagnata, e si adatta specialmente per tale sua proprietà allo schianto delle roccie acquifere e sommerse. Nei lavori sotterranei non produce fumi nocivi o troppo incomodi.

Berthelot in una sua recente lezione sui composti esplosivi dimostrò che le teorie termiche riescono favorevolissime all'impiego della dinamite. Tale composto, egli dice, è alquanto meno rompente della nitroglicerina, perchè il calore svolto si divide fra i prodotti della esplosione e la sostanza inerte. In seguito di ciò l'inalzamento della temperatura è minore, e di altrettanto minore è la pressione iniziale ingenerata. La silice e l'allumina anidre hanno un calore specifico che uguaglia, poco presso, quello dei prodotti gasosi della esplosione della nitroglicerina (0,19). A peso uguale ed in una capacità perfettamente riempita, le materie inerti della dinamite abbasseranno di circa una metà la temperatura, e quindi la pressione iniziale.

Per un egual peso di nitroglicerina, le proprietà rompenti saranno pertanto attenuate proporzionalmente al peso della materia inerte mescolatavi; mentre che il lavoro massimo conserverà lo stesso valore, essendo proporzionale al peso della nitroglicerina.

Le stesse circostanze rendono più difficile il propagarsi dell'infiammazione fra l'una particella e le altre della massa, attesochè esse sono capaci soltanto di detonare quando sono portate ad una temperatura che si avvicina a 190 gradi.

Se la detonazione è prodotta dall'urto di un corpo duro e da un innesco fulminante, le particelle solide interposte nel liquido ripartiranno la forza viva fra la materia inerte e la materia esplodente, e ciò in una proporzione che dipenderà dalla struttura della sostanza inerte. La scelta di questa è per conseguenza d'importanza grandissima, come già abbiamo detto, essendo capace di modificare la legge della esplosione, introducendo nel fenomeno una estrema varietà, come risultò da sperienze speciali del Nobel già citate, e da altre di Girard, Millot e Vogt sulla nitroglicerina frammischiata a silice, allumina, etale e zucchero. È poi, d'altronde, evidente che gli effetti utili della materia inerte si manifesteranno completamente solo quando la miscela è omogenea e senza alcuna eccedenza di nitroglicerina, giacchè il liquido che trasuda conserva tutti i suoi caratteri, donde la necessità di una struttura speciale nella materia solida inerte (Berthelot, *Force de la poudre et des matières explosives*).

Il freddo ritarda l'esplosione della dinamite e può impedirla totalmente alla temperatura di 6 ad 8° c.; a + 6° l'esplosione è già talvolta irregolare. Tuttavia la dinamite acquista di nuovo le sue proprietà esplosive ad una temperatura superiore.

La nitroglicerina trasformata in dinamite si conserva per tempo lunghissimo senza perdere alcuna delle sue proprietà, e non si separa dalla materia silicea colla quale fu mescolata.

Applicazioni. — Le proprietà della dinamite la rendono eminentemente utile al minatore sia nei lavori a cielo scoperto, sia nella escavazione delle gallerie sotterranee. Per dare un'idea della efficacia di tal nuovo agente di schianto per le roccie, citeremo ancora alcune fra le esperienze fatte dal Nobel.

Digitized by

Sopra un masso di granito di 90 centim. circa di cubatura si collocarono 120 grammi di dinamite, che si ricoprirono con una palata di argilla e sabbia grossa per formare come una specie di stoppaccio alla carica. Dopo l'esplosione, si trovò il masso di granito diviso in un gran numero di massi più piccoli che si poterono facilmente distaccare con un palo di ferro. Un'altra esperienza fu fatta sopra un cilindro massiccio di ferro fucinato lungo 31 centim., largo diametralmente 26 centim., e traversato nel suo asse da un canale del diametro di circa cent. 2. Detto canale fu riempito di dinamite, e munito ai due estremi da stoppaccioli debolmente compressi. La violenza della detonazione sorpassò di gran lunga quella delle esperienze precedenti e gli effetti di essa furono anche più considerevoli; una metà del cilindro fu trovata ad una distanza di 27 metri dal sito dell'esperienza, per metà infissa in un rialzo del suolo, contro cui aveva investito, e l'altra metà a 15 metri verso l'opposto lato, dove era stata fermata da una catasta di pietra tagliata. Le due superficie di rottura erano nettissime, il che provava la bontà del metallo. L'esame del canaletto offrì una particolarità degna d'interesse: esso era singolarmente allargato nella sua parte centrale, il massimo allargamento era di centim. 4,4 e andava progressivamente diminuendo verso le due estremità.

In un fornello di mina della profondità di 4m,50 e del diametro di 5 centim. s'introdussero 6 chil. di dinamite con un po' di sabbia al di sopra a guisa di stoppacciolo. L'esplosione fu accompagnata da un rumor sordo e profondo e da una trepidazione generale del suolo, che fu sentita a distanza considerevole. Sulla superficie esterna della roccia vedevasi una serie di fessure, le quali mostravano come la roccia si fosse scompaginata e divisa tutt'all'intorno della mina e sopra una periferia considerevole in altrettanti massi enormi, che non occorreva più che di separare col mezzo di cunei e di piccozzi. Un effetto curioso fu ottenuto dalla esplosione di una cartuccia di dinamite affondata in un tino d'acqua; la detonazione fu violentissima, e le parti del tino furono proiettate in frantumi alla distanza di centinaia di metri.

Gli effetti della esplosione della dinamite sott'acqua ebbero ben tosto la loro applicazione, che non tarderemo a dir biasimevole, ma della quale dobbiamo far parola, non foss'altro che per la verità storica; vogliamo alludere alla pesca che da qualche tempo si fa per mezzo di cartucce di dinamite, le quali si fanno agire in tal caso a guisa di torpedini marine. A tal fine si getta nel mare od in quel qualunque sito in cui havvi probabilità che siavi copia di pesci, una cartuccia di dinamite convenientemente innescata e munita di miccia capace di bruciare anche sommersa. Dopo qualche tempo succede uno scoppio, gli effetti del quale sono imponenti, in quanto che le acque s'inalzano ad una grande altezza e si sconvolgono sopra una estesa periferia. I pesci così vivamente scossi rimangono non uccisi ma tramortiti, e vengono tosto a galleggiare sulla superficie dell'acqua, dove sono presi prima che giungano a riaversi. Noi non sappiamo se questa pesca fatta con mezzi così micidiali, mentre torna a profitto di alcuni, non sia di danno alla propagazione delle specie e quindi non violi anche le discipline vigenti su tale materia. Ma ben sappiamo che un cotal mezzo di cogliere i pesci ha qualche cosa di comune col selvaggio, il quale abbatte dalle radici l'albero per prenderne i frutti che non può raggiungere.

Quanto alle applicazioni militari della dinamite, poco ci resta a dire, avvegnachè l'effetto troppo violento e perciò rompente della sua esplosione basta ad escluderla come mezzo impellente nel caricamento delle armi da fuoco, qualunque siano la loro natura e le dimensioni loro. Essa tuttavia potrà rendere segnalati servigi, anche all'arte della guerra, ogni qual volta si tratterà solo di usarla quale mezzo di distruzione e di schianto, come pel caricamento delle granate esplodenti, e nell'apprestamento delle mine e delle torpedini marine. Nell'ultima guerra franco-germanica la dinamite fu impiegata dagli artiglieri prussiani come mezzo pronto per distruggere o per rendere quanto meno inservibili le grosse artiglierie del nemico, che pel troppo gran peso era difficile l'asportare. Quanto all'impiego della dinamite pel caricamento delle granate, rimane tuttora a farsi delle esperienze onde verificare con certezza se l'alta temperatura che si comunica al proietto pel calore della combustione della carica e pel fortissimo suo attrito contro le pareti dell'anima non sia capace talvolta di determinare l'esplosione prematura della dinamite.

Utilissima può riuscire in guerra la dinamite per l'abbattimento di palizzate, di muri, di ponti, e nella distruzione di strade di ferro; in tutte queste ed in altre consimili circostanze la dinamite possederà sempre un'efficacia di molto superiore a quella della polvere; e quando le circostanze non danno tempo di praticare le convenienti cavità o fornelli di mina, basterà il sovrapporre all'oggetto da distruggere un forte carico di dinamite per ottenerne effetti poderosi.

In Prussia, Austria e nel resto dell'Alemagna, nella Svizzera, nel Belgio, nella Svezia, in Danimarca, Inghilterra e California si adopera comunemente, ed in Prussia si contano già quattro fabbriche di dinamite, due a Colonia ed una a Charlottenburg. Il trasporto di detta polvere si effettua su parecchie strade ferrate, e non diede luogo finora al minimo inconveniente, alla più piccola apprensione. L'effetto utile che per essa si ottiene, dà modo di eseguire

Digitized

lavori che dal punto di vista economico si riputerebbero impossibili coll'impiego della polvere ordinaria.

DINITE (*chim. gen.*). — Resina fossile che fu trovata in una lignite della Toscana. Ha l'apparenza della cera, con colore giallognolo, senza odore e sapore, fragile e di agevole polverizzazione; insolubile nell'acqua, lievemente solubile nell'alcole, facilmente nell'etere e nel solfuro di carbonio. Dalla soluzione eterea si depone col tempo in ampii cristalli. Si fonde col semplice calore della mano. Messa al fuoco entro apparecchio distillatorio, vaporizza senza che si acomponga.

DIOPTASIA (sin. *Achirite, Smeraldina, Smeraldo di rame*) (*chim. min.*). — Magnifico minerale, i cui bei cristalli di un color verde vellutato, altrettanto ricco quanto il colore dello smeraldo, e più intenso, offrono con notevole regolarità forme romboedriche del sistema esagonale. Sono composti di silicato di rame idrato, e se ne hanno analisi di Hess (I) e di Damour (II):

	I.		II.	
Silice	36.60	36.85	36,47	38,93
Ossido di rame	48.89	45,10	50,10	49,51
Acqua	12.29	11,52	11,40	11,27
Ossido di ferro	2,00	—	0,42	—
Allumina	—	2,36	—	—
Calce	—	3,38	—	—
Magnesia	—	0,22	—	—
Calce carbonata	—	—	0,35	—
	99,78	99,43	98,74	99,71

Durezza = 5; peso specifico = 3,34. Lucentezza vitrea, frattura concoide, fragile. Con acido cloridrico dà silice gelatinosa. Forma la dioptasia vene e geodi in una quarzite, nelle formazioni calcari delle steppe dei Kirghis.

DIOSCOREA (*chim. gen.*). — Famiglia di piante dell'ordine delle smilacee, che fu stabilita da R. Brown, comprendente vegetabili di radice tuberosa ed amidacea, di stelo volubile come quelli dello smilace, con foglie alterne o talvolta opposte, reticolate, intiere o palmatidivise. Ad esse appartiene il genere degl'ignami, quali la *dioscorea alata*, la *D. bulbifera*, la *D. batatas* od igname della Cina, la *dioscorea sativa*.

Sono sparse in tutti i paesi più caldi della terra, e particolarmente nelle due Indie, nelle isole e contrade che le separano dalla Cina e dal Giappone, nella Guiana, nelle Antille, nella Florida e nella Virginia. I loro tubercoli radicali, di forme svariate, bizzarre e spesso di molta grossezza, forniscono alimento copioso all'uomo.

La radice della *dioscorea alata* derivante dalle Antille pesa più chilogrammi, e fu analizzata da Payen, che vi riscontrò 79,6 per 100 di acqua; e nella secca:

	Nel mezzo	Nel fine della radice
Sostanze non azotate	85,0	74,5
Sostanze azotate	9,5	16,4
Principii minerali	5,5	9,0
	100,0	99,9

Dai tuberi della *dioscorea bulbifera* si estrassero 10,5 per 100 di amido. Quelli dell'*igname di Cina*, cresciuto nei dintorni di Parigi, furono analizzati da Fremy; in Algeria da Boussingault e Payen; nel giardino botanico di Bonn, da Grouven. Seccati in bagno maria e tritati, fornirono una polvere bianca la quale si potè impastare con acqua come si fa col fiore di farina. I tuberi freschi diedero per 100:

	Fremy	Boussingault	Payen	Grouven
Amido	16,0	13,1	16,7	8,0
Sostanza albuminosa	1,5	2,4	2,5	1,1
Grasso, zucchero, ecc.	1,1	0,2	0,3	6,0
Cellulosa	1,0	0,4	1,4	0,7
Sali minerali	1,1	1,3	1,9	1,1
Acqua	79,3	82,6	77,1	83,0
	100,0	100,0	99,9	99,9

La sostanza albuminosa non si coagulò colla bollitura, neppure quando fu continuata a lungo.

Suessen trovò nei tuberi freschi della *dioscorea sativa*:

Digitized by Google

Amido	22,66
Mucilagine	2,94
Resina	0,05
Zucchero incristallizzabile	0,26
Fibra legnosa	6,51
Acqua	67,58
	100,00

DIOSMA CRENATA (*chim. gen.*). — Le foglie di parecchie specie di *diosma* forniscono le foglie del *buccu*, *bucco*, *bocco*, che si hanno in commercio con tal nome (*vedi* BUCCU, vol. III, pag. 396).

Sono comunemente miste con pezioli e frutti della pianta, e somigliano in massa ai follicoli della sena, dolci al tatto, un po' lucide, finamente seghettate e cariche di glandole piene di un'essenza aromatica, in maggior copia verso l'orlo ed alla faccia inferiore. Posseggono odore fortissimo, simile a quello della ruta o dell'urina di gatto, di sapore caldo, acre ed aromatico. Altri dicono che l'odore e il sapore s'accostano a quelli della menta piperita o piuttosto della frassinella.

L'*olio essenziale* è bruno giallognolo, men pesante dell'acqua, di odore simile a quello delle foglie.

Dalla *diosma crenata* si traggono in modo principale le dette foglie: cresce naturale nel Capo di Buona Speranza. Brandes n'estrasse un principio amaro, che denominò *diosmina*, di colore giallo-bruno, di sapore amaro e solubile nell'acqua.

DIOSMA CRENATA (*farm.*). — Le foglie, dette *bucco* e *bocco*, portate in Europa da Burchell, furono consigliate nelle lesioni del tubo digestivo, nella renella e nelle irritazioni della vescica. Gli Ottentoti le usano come vulnerarie e contro le infiammazioni della vescica; in Inghilterra e Germania sono considerate come specifico nelle malattie degli organi genito-urinarii. Furono anche lodate come spasmodiche, sudorifere ed antireumatiche.

Se ne fa l'*infuso* in dose di 10 gr. di bucco e un litro d'acqua; la *tintura*, 1 gr. per 8 gr. di alcole; in sciloppo con 3000 p. di zucchero e 150 d'infuso concentrato, composto con 100 p. delle foglie e 1000 di acqua. Se ne prepara anche l'*acqua stillata*, e l'*essenza*, che si adopera esternamente per frizioni.

DIOSSINDOLO, $C^8H^7AzO^2$ (sin. *Acido idrindico*) (*chim. gen.*). — Da Baeyer fu dato questo nome ad un prodotto di riduzione dell'isatina; essendochè poi questo corpo forma dei composti metallici analoghi ai sali, così, prima, fu denominato *acido idrindico* da Knop che lo scoprì.

Il *diossindolo* si forma per l'azione dell'amalgama di sodio, in presenza dell'acqua, sull'isatina. È necessario che il liquido sia alcalino; se lo si acidifica leggermente, allora la riduzione è più avanzata ed il diossindolo formatosi si tramuta in ossindolo.

Il diossindolo cristallizza dall'alcole in cristalli bianchi trasparenti e brillanti. Si scioglie in 12 p. d'acqua fredda ed in 6 d'acqua bollente; solubile in 15 p. d'alcole assoluto freddo e in 10 se bollente. Fonde a 180° in un liquido violetto, e a 195° si scompone con isviluppo d'anilina. La sua soluzione acquosa si colora all'aria con formazione di isatina. Si unisce all'acido cloridrico formando il composto $C^8H^7Az^2O^2,HCl$.

Per riscaldamento con acido nitrico a 1,20 dens. o con ossido d'argento fornisce aldeide benzoica e nitrobenzina. L'ammoniaca colora la sua soluzione in violetto. Si scioglie nell'acido solforico, ed aggiungendo dell'acqua alla soluzione violetta si depongono fiocchi bianchi di un derivato solforico. Riduce il nitrato di argento, trasformandosi in isatina.

Per ebollizione prolungata colla glicerina la soluzione di diossindolo si colora in rosso scuro e si forma dell'*α indina*, isomero dell'indaco azzurro (Knop). Scaldando a 75-80° in tubi chiusi il diossindolo con 5 volte il suo peso di una mescolanza a parti eguali di cloruro d'acetile, tricloruro di fosforo e fosforo, si trasforma in indaco azzurro (Baeyer ed Emmerling).

Il diossindolo si forma anche scomponendo l'*isatana* a 130° con potassa (Knop).

Il diossindolo trattato con acido cloridrico e zinco si riduce in ossindolo; egualmente con l'amalgama di sodio.

Dà derivati clorurati, bromurati, nitrosi e azoici.

Forma dei composti coi metalli che si dissero *idrindati*. Gli *idrindati* in generale sono poco solubili nell'acqua e nell'alcole, meno nell'etere; difficilmente cristallizzabili. Allo stato secco sono inalterabili all'aria, ma se umidi o in soluzione si colorano. L'ammoniaca li colora in violetto. Scaldati a temperatura elevata forniscono dell'*anilina*.

L'*idrindato di sodio* si ottiene nella riduzione dell'isatina coll'amalgama di sodio. È cristallizzato in iscaglie brillanti.

Idrindato di bario, $C^{16}H^{12}BaAz^2O^4 + 4H^2O$. — Cristallizza in cubi.

Idrindato di rame, $(C^{16}H^{11}Az^2O^4)^2Cu^3 + 5H^2O$ (1). — Ottenuto evaporando nel vuoto la soluzione del sale di sodio addizionato di acetato rameico. Cristallizza in romboedri.

Idrindato di piombo,

$$(C^{16}H^{11}Az^2O^4)^2Pb^3 + PbHO + 3H^2O.$$

Preparato aggiungendo sottoacetato di piombo all'idrindato di sodio. Cristallizza in prismi.

Idrindato d'argento, $C^{16}H^{11}Ag^3Az^2O^4$. — Precipitato cristallino, bianco-giallastro, molto alterabile (Knop).

Derivati clorurati e bromurati. — Knop trattando una soluzione alcolica di *diossindolo* con cloro ottenne il *diossindolo mono e biclorurato* (acidi mono e bicloroidrindico), in cristalli giallastri.

(1) Cu=31.5; Pb=103.5.

Digitized by Google

Il *diossindolo monobromurato*, $C^8H^6BrAzO^2$, si forma per l'azione dell'acqua di bromo sopra una soluzione di diossindolo. È in forma di aghi prismatici gialli; solubile in acqua e alcole, fonde a 165° in un liquido violetto e si sublima a 180° in lamine giallastre (Baeyer e Knop).

Diossindolo bibromurato, $C^8H^5Br^2AzO^2$. — Questo composto si precipita in piccole fogliette gialle quando il bromo in eccesso agisce sopra una soluzione acquosa concentrata di diossindolo. Dalle acque madri, dopo qualche tempo, si depongono cristalli del derivato monobromurato. È poco solubile nell'acqua, più nell'alcole. Fonde a 170° e si sublima in prismi d'un rosso scuro (Baeyer e Knop).

Nitrosodiossindolo, $C^8H^6(AzO)AzO^2$. — Si ottiene aggiungendo una soluzione alcolica di diossindolo ad una soluzione alcolica satura di acido nitroso. Si agita la mescolanza con carbonato di potassio polverizzato sino a che la massa si colora in rosso, e scaldando leggermente. Si lava con alcole assoluto, e dopo scacciato l'alcole si scioglie nell'acqua da cui si precipita il nitrosodiossindolo con acido cloridrico.

È in forma di una polvere cristallina gialla, poco solubile nell'acqua; fonde a 300-310° e si sublima a 340°. Coll'ammoniaca non si colora in violetto come il diossindolo. Si comporta come acido bibasico.

Il *nitrosodiossindolo ammoniacale*,

$$C^8H^5(AzH^4)(AzO)AzO^2 + {}^1/_2H^2O;$$

è in forma di scaglie bianche poco solubili nell'acqua, e perde l'ammoniaca a 70°.

Nitrosodiossindolo baritico, $C^8H^4Ba(AzO)AzO^2$. — Cristalli rombici, solubili nell'acqua bollente.

Il derivato argentico è un precipitato bianco-giallastro.

Nitrosodiossindolo monobromurato.

$$C^8H^5Br(AzO)AzO^2 + 3H^2O.$$

Si forma precipitando la soluzione acquosa di nitrosodiossindolo con acqua di bromo. Aghi prismatici incolori; pochissimo solubile nell'acqua, più nell'alcole. Si scioglie nella potassa, acido nitrico e solforico; non nell'acido idroclorico. Fonde a 175°. A 140° perde l'acqua di cristallizzazione.

Azodiossindolo, $C^8H^6Az^2O^2$. — Si forma questo composto facendo bollire il nitrosodiossindolo con 6 p. di solfato di ferro, potassa in eccesso ed acqua; si filtra e si precipita con acido cloridrico.

Aghi prismatici brillanti, poco solubili nell'acqua, più nell'alcole. Coll'ammoniaca non si colora. Fonde a 300° e comincia a volatilizzarsi a 260°. Trattato con acqua di bromo forma un composto bromato.

L'*azodiossindolo argentico* è un precipitato bianco cristallino (Baeyer e Knop).

Costituzione chimica del diossindolo. — Per farsi un chiaro concetto della costituzione chimica di questo corpo, è necessario accennare anche alla costituzione di alcuni derivati dell'indaco, stante gli stretti rapporti che tra essi esistono. Non sarà fuor di luogo dire qualche cosa della costituzione dell'indaco stesso e della sua sintesi artificiale eseguita nel 1870 da Emmerling ed Engler, riserbandoci poi di esporre più specificatamente nell'articolo INDACO ciò che qui sarà appena accennato.

L'*indigotina* (materia colorante dell'indaco) ossidata fornisce una sostanza scoperta e studiata da Laurent ed Erdmann, detta isatina:

$$\underbrace{C^8H^5AzO}_{\text{indigotina}} + O = \underbrace{C^8H^5AzO^2}_{\text{isatina.}}$$

L'isatina poi per gli agenti riduttori fornisce molti derivati, fra i quali i più semplici sono tre, detti *ossindolo*, *diossindolo* e *triossindolo*:

$C^8H^5AzO^2 + H^2O = C^8H^7AzO^3$, *triossindolo* o *acido isatico* di Laurent.

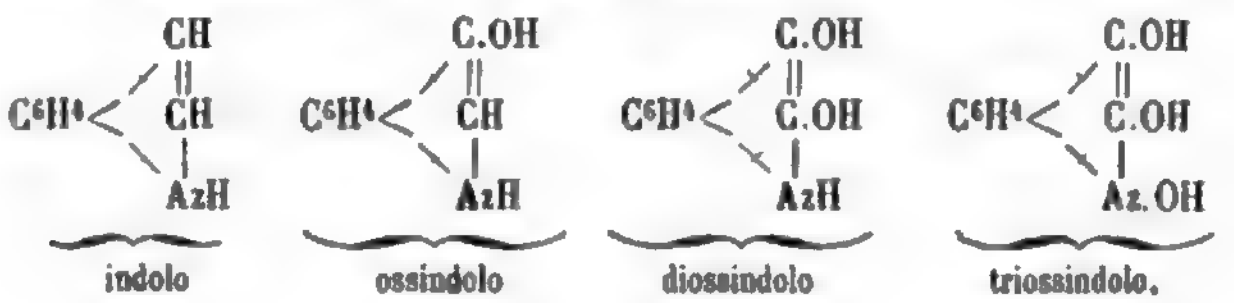
$\underbrace{C^8H^5AzO^2}_{\text{isatina}} + H^2 = C^8H^7AzO^2$, *diossindolo*.

$\underbrace{C^8H^7AzO^2}_{\text{diossindolo}} - O = C^8H^7AzO$, *ossindolo*.

Questi tre corpi sono derivati ossidrilici di un radicale detto da Baeyer *indolo* e ottenuto dirigendo i vapori d'ossindolo sullo zinco in polvere e scaldato:

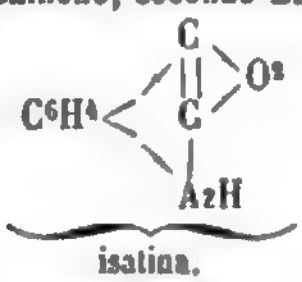
C^8H^7Az, *indolo*,
$C^8H^6Az(OH)$, *ossindolo*,
$C^8H^5Az(OH)^2$, *diossindolo*,
$C^8H^4Az(OH)^3$, *triossindolo*.

Essendochè molti derivati dell'*indolo* forniscono o anilina per l'azione della potassa, o acido picrico e nitrobenzina per l'azione dell'acido nitrico concentrato, era da supporsi che il radicale indolo e suoi derivati fossero tanti composti della benzina. In prova di ciò ne venne la sintesi dell'indolo fatta da Baeyer trattando con potassa e limatura di ferro l'acido nitrocinnamico $C^6H^4 \begin{cases} CH = CH - CO,OH \\ AzO^2 \end{cases}$; egli diede quindi all'indolo e suoi derivati le formole seguenti:



Digitized by Google

Il diossindolo dunque sarebbe l'idrochinone corrispondente all'isatina se si considera questa come una specie di chinone, secondo Baeyer; cioè



isatina.

Nel 1870 Emmerling ed Engler fecero la sintesi dell'*indigotina*, prendendo le mosse dall'*acetofenone* di Friedel $C^6H^5.CO.CH^3$. Quest'acetone fornisce due derivati mononitrici isomeri, uno solido, l'altro liquido; quest'ultimo $=C^6H^4<^{CO.CH^3}_{AzO^2}$, trattato con polvere di zinco e calce sodata genera l'*indigotina*, secondo l'equazione seguente:

$$2\left(C^6H^4<^{CO.CH^3}_{AzO^2}\right) + 2Zn = 2ZnO + 2H^2O + \underbrace{C^{16}H^{10}Az^2O^2}_{\text{indigotina.}}$$

Come si scorge, due molecole di nitroacetofenone si saldano insieme per l'azoto dopo aver perduto 2O e $2H^2O$. L'indigotina quindi, secondo gli stessi autori, sarebbe un derivato *azoico* e l'*indaco bianco* un derivato *idrazoico* di un acetone particolare. Si ammette quindi che l'ossigeno contenuto nella molecola dell'indaco sia ossigeno acetonico e che l'azoto vi sia contenuto in forma di un gruppo azoico (Az=Az)'':

$C^6H^5.CO.CH$
$\|$ *acetone indigotico* (incognito).
$C^6H^5.CO.CH$

$C^6H^4<^{CO-CH}_{(Az^2)''}\|$, *indaco azzurro*, $C^{16}H^{10}Az^2O^2$,
$C^6H^4<^{CO-CH}$

$C^6H^4<^{CO-CH}_{(Az^2H^2)''}\|$, *indaco bianco*, $C^{16}H^{12}Az^2O^2$.
$C^6H^4<^{CO-CH}$

L'*indolo*, l'*ossindolo*, ecc. e l'isatina avrebbero le formole seguenti:

$C^6H^4<^{CH=CH}_{(Az^2H^2)''}|$, *indolo*,
$C^6H^4<^{CH=CH}$

$C^6H^4<^{CH=C.OH}_{Az^2H^2}|$, *ossindolo*,
$C^6H^4<^{CH=C.OH}$

$C^6H^4<^{C.OH=C.OH}_{Az^2H^2}|$, *diossindolo*,
$C^6H^4<^{C.OH=C.OH}$

$C^6H^4<^{CO-C.OH}_{Az^2H^2}|$, *isatina*.
$C^6H^4<^{CO-C.OH}$

Come si vede, le formole dell'indaco e suoi derivati è necessario raddoppiarle dopo i risultamenti sintetici di Emmerling ed Engler. Dalle analisi di alcuni derivati metallici del diossindolo (acido idrindico) Knop fu condotto, sino dal 1866, a dare a questo composto la formola $C^{16}H^{14}Az^2O^4$ che è precisamente quella di Emmerling. Se si ammette per il diossindolo la formola raddoppiata, s'intende come perdendo $2H^2O$ possa fornire l'*α indina* $=C^{16}H^{10}Az^2O^2$.

DIPERIDINA (*chim. gen.*). — Base organica la quale fu preparata da T. Anderson facendo agire il sodio sulla piridina. Per la composizione centesimale corrisponde alla piridina C^5H^5Az; se non che dalla densità del suo vapore si è condotti a raddoppiare la formola in $C^{10}H^{10}Az^2$. Per ottenerla si fa scaldare la piridina con $^1/_5$ di sodio in peso; si converte in una massa bruna o nera, picea a caldo, dura e fragile a freddo.

Toltone il sodio eccedente, per quanto fu possibile, si getta nell'acqua in piccole porzioni per volta, con che si trasforma in un olio vischioso, quasi insolubile, il quale, dopo essere stato lavato con acqua e seccato, si distilla in corrente d'idrogeno. Passa da principio della piridina inalterata, indi un olio leggiero, che è un misto di parecchie basi, e in fine un olio denso e pesante, mentre il collo della storta si empie di cristalli: nell'ultimo della distillazione si sciolgono ammoniaca ed alcune basi volatilissime. Ridistillando si consegue una nuova quantità di cristalli, più copiosa della prima, che si purificano con ispremitura e cristallizzazione nell'acqua e nell'alcole.

Per riuscire più sicuramente nell'intento si fa agire il sodio a freddo; la piridina non si colora, ed il sodio si copre di crosta nera. Si tolgono i pezzetti dei metalli così incrostati; si lavano con piridina; si stacca la crosta e si tratta con acqua. Deponesi una polvere quasi nera, la quale, esposta per alcuni giorni all'aria, si converte in massa cristallina e bianca di dipiridina.

È fusibile a 106°; si sublima già a 100° in lunghi aghi; si scioglie nell'acqua bollente, da cui si depone in aghetti a pelo; si scioglie pure nell'alcole, nell'etere, negli olii essenziali, nella piridina e nelle basi che ne accompagnano la formazione, dalle quali ultime si separa in grossi prismi quadrangolari. Quando è pura non ha odore. In soluzione acquosa precipita in azzurrognolo col solfato di rame; in bianco, solubile nell'acqua bollente, col nitrato di argento; in bianco amorfo ed insolubile nell'acqua bollente, col bicloruro di mercurio. Neutralizzata coll'acido cloridrico, fornisce col ferrocianuro di potassio

Digitized by Google

un precipitato chiaro, che si fa di un azzurro d'endaco sporco, il quale è in aghetti solubili nell'acqua bollente, che tinge di porporino, d'onde si depone per raffreddamento. Trattando il detto cloridrato col cianuro rosso, non si ottiene un precipitato immediato; se non che in breve si formano prismetti gialli e molto splendidi.

La diperidina ha per densità del suo vapore 5,92: il calcolo condurrebbe a 5,46, suppostane la formola in $C^{10}H^{22}Az^2$.

Cloridrato di diperidina, $C^{10}H^{10}Az^2,2HCl$. — Aghetti piatti, solubili nell'acqua, insolubili nell'etere. Si combina col cloruro di zinco in un sale che cristallizza in aghi lunghi e bianchi, poco solubili nell'alcole ed insolubili nell'etere.

Solfato, $C^{10}H^{10}Az^2.SH^2O^4,2H^2O$. — Aghetti deliquescenti, poco solubili nell'alcole.

Nitrato, $C^{10}H^{10}Az^2,2AzHO^3$. — Aghetti giallognoli, solubili nell'acqua. Col nitrato d'argento dà nascimento al sale $C^{10}H^{10}Az^2(AzHO^3,AzAgO^3)^2$, in aghetti poco solubili nell'acqua.

Cloroplatinato, $C^{10}H^{10}Az^2,2HCl,PtCl^4$. — Polvere cristallina e gialla, poco solubile.

Dibromodiperidina, $C^{10}H^8Br^2Az^2$. — Si forma tra il bromo e la soluzione del cloridrato o del bromidrato di diperidina. Precipita coll'aspetto di una polvere bianca, cristallina, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole bollente, di stabilità sufficiente, e che trattata coll'acqua bollente pare che riproduca la diperidina. Usando bromo in eccedenza i cristalli sono rossigni.

Dietildiperidina. — Se ne ottiene l'ioduro

$$C^{10}H^{10}Az^2(CH^5I)^2$$

scaldando a 100° la diperidina coll'ioduro di etile. Si depongono cristalli splendenti, solubili nell'acqua, meno nell'alcole e nell'etere. Coll'ossido d'argento l'ioduro fornisce la base libera, che è alcalinissima, incristallizzabile e molto colorata.

Paradiperidina. — La base liquida da cui si depone cristallizzata la diperidina le è uguale per la composizione. È di colore giallo-chiaro, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, più densa dell'acqua. Bolle a temperatura elevata, scomponendosi in parte. Ingenera sali incristallizzabili.

DIPIRO (sin. *Leucolite*, *Sciorlo bianco di Mauléon*, *Couzeranite*) (*chim. min.*). — Silicato complesso, del gruppo delle werneriti; dimetrico, tetragonale, frequentemente cristallizzato in forme distinte ed appariscenti. Di colore generalmente biancastro, ma talvolta variamente alterato, con lucentezza vitrea, e d'ordinario opaco o pellucido. Durezza = 5...5,5; peso specifico = 2,64.

	I.	II.	III.
Silice	55,5	56,22	58,33
Allumina . . .	24,8	23,05	20,20
Ossido ferroso . .	—	—	1,90
Magnesia . . .	—	—	7,20
Calce	9,0	9,44	0,99
Soda.	9,4	7,68	0,76
Potassa	0,7	0,90	8,82
Acqua	—	2,41	2,35
	99,4	99,70	100,55

I. *Varietà dipiro di Libarens*, analisi di Delesse. II. *Var. dipiro di Pouzac*, an. di Damour. III. *Var. Couzeranite dell'Ariége*, an. di Pisani.

Al cannello fonde, e vetrifica rigonfiandosi; alcuni saggi divengono fosforescenti col riscaldamento. È imperfettamente attaccabile dagli acidi. Il dipiro si trova nei calcari granulari degli alti Pirenei, a Bagnères-de-Bigorre, a Sentenac presso Seix, nell'Ariége, ecc.; come pure la couzeranite.

DIPPEL (OLIO ANIMALE DEL) (*chim. e farm.*). — Sin. *olio animale*, *olio purificato di corno di cervo*. Prodotto che per la prima volta fu preparato da Dippel, rettificando da sola la materia oleosa fetida, tratta per distillazione secca dal corno di cervo. La rettificazione dev'essere replicata più volte finchè non lascia un residuo nero.

Così ottenuto è privo di colore, fornito di forte potere rifrangente, di odore non isgradevole che fa sovvenire quello della cannella, di sapore bruciante, che lascia in ultimo un gusto di dolcigno, simile a quello del pepe e della cannella. Ha il peso specifico di 0,865. Conservandolo ingiallisce, e tanto più presto qualora si tenga esposto alla luce.

Più comunemente si purifica rettificandolo con sabbia, calce ed acqua. Quello rettificato con acqua è mobilissimo, di odore pungente e sgradevole, di sapore caldo e nauseoso, e del peso specifico di 0,75.

Quasi tutto quello del commercio suole essere preparato dalla distillazione secca degli ossi, nella fabbricazione del nero animale.

Per la sua composizione differisce a norma del modo di ottenerlo e delle materie da cui si estrasse; in qualsivoglia caso tuttavia consta di due parti, una d'indole basica e l'altra neutra.

Anderson dalla rettificazione dell'olio animale degli ossi ebbe un liquido oleoso ed un liquido acquoso. L'oleoso era solubile in tenue quantità negli acidi, e la parte solubile constava di metilammina, di etilammina, di propilammina, di petinina, di pirolo, di anilina, di picolina, di lutidina, di piridina, ecc.: la insolubile negli acidi conteneva benzina con varii de' suoi omologhi, e forse anche dei nitrili, e svolgeva ammoniaca quando si faceva bollire a lungo colla potassa.

Il liquido acquoso aveva in soluzione solfidrato, cianidrato e carbonato di ammoniaca.

L'olio del Dippel è un antisterico potente, e si usa anche al presente, sebbene di raro.

Digitized by Google

DIPTEROCARPUS INCANUS (sin. *Dipterocarpus levis*) (*chim. gen.*, *tecn.* e *farm.*). — Albero delle Indie, che quando s'incida a colpi di scure, e sia accostato da un fuoco dolce, fornisce in quantità notevole una materia oleosa balsamica, detta *olio di legno*, usitatissimo come vulnerario e per vernici. Così leggesi nella *Histoire naturelle des drogues simples* del Guibourt. Ma dalle *Memorie* di Hanbury, Martius e Werner si raccolgono notizie più particolareggiate, tanto sulla pianta quanto sull'olio balsamico che se ne ritrae.

Parecchie sono le specie dei dipterocarpi da cui si ottiene l'olio di legno, e crescono nel Pegu, in Assam ed in altre isole dell'Arcipelago indiano; l'olio somiglia molto dappresso al balsamo di copaibe, ed è importato principalmente da Calcutta. Ha sapore e odore lievemente simili a quelli del balsamo di copaibe, è un tantino più vischioso dell'olio di olive, ed ha il peso specifico di 0,964. Nello stato grezzo è torbido perchè tiene in sospeso una resina verdiccia; quando sia feltrato, è bruno e trasparente alla luce trasmessa, opaco e con fluorescenza verde alla riflessa. Pel colore e per la fluorescenza si distingue dal copaibe, e si hanno altre differenze quando si scalda o si tratta coi reagenti. Portandolo al calore di 130° si fa torbido e gelatinoso, mentre il balsamo di copaibe diventa più fluido verso detta temperatura; è meno solubile che il copaibe nell'alcole; coll'ammoniaca forma un liquido vischioso, ed il copaibe un liquido chiaro; con $^1/_{10}$ di magnesia non si solidifica.

Non è un composto definito ma una soluzione di resina in un olio volatile. Lowe vi trovò 34 p. c. di resina, 65 di olio volatile ed 1 di acqua con acido acetico. La resina è dura, mentre quella del copaibe è molliccia. Werner ponendolo a distillare con acqua ne estrasse il 20 p. c. di un'essenza $C^{20}H^{32}$ isomera con quella di trementina, avente il peso specifico di 0,944 a 15°, un potere levogiro di 10°, il punto di bollitura a 255°, e la densità del vapore = 9,40

La resina rimasta dalla distillazione coll'acqua conteneva un acido resinoso, che fu detto *acido guriunico*, $C^{22}H^{34}O^4$, solubile nell'ammoniaca acquosa. Per ottenerlo si fa bollire la resina con liscivia di potassa finchè se ne scioglie, si satura la soluzione con sale ammoniaco e si feltra; si tratta con acido cloridrico il feltrato, d'onde si ha l'acido guriunico in grossi fiocchi giallognoli. È solubile nell'alcole e nell'etere, fusibile a 220°, solidificabile a 180°, col punto di bollitura a 260°, e distillabile senza che appaia decomposizione. È bibasico e forma sali solubili cogli alcali e colle terre alcaline.

Guriunato di potassa, $C^{22}H^{32}K^2O^4$, cristallizza dall'alcole in lamine cristalline e microscopiche.

Guriunato di calce, $C^{22}H^{32}\overset{''}{Ca}O^4$, è bianco ed amorfo.

Guriunato di barita, $C^{22}H^{32}\overset{''}{Ba}O^4$, somiglia al sale di calce.

Guriunato di argento, $C^{22}H^{32}Ag^2O^4$, si ottiene per precipitazione tra il sale potassico ed il nitrato d'argento. È in fiocchi bianchi ed insolubili, che imbrunano alla luce.

Si usa l'olio del legno in terapeutica come quello di copaibe, e nella penisola Malacca per comporre vernici da mobiglie, utensili, ecc.

DISACRILE, DISACRONE (*chim. gen.*). — Nomi dati da Redtenbacher ad una sostanza fioccosa che si depone dall'acroleina, lasciata a sè per un certo tempo, perfino in cannello chiuso: talvolta la trasformazione dell'acroleina si compie subito che fu preparata. Quando ha l'aspetto resinoso fu detta *resina di disacrile*.

Il disacrile è un corpo bianco, amorfo, insipido, inodoro, polveroso, che si fa elettrico per soffregamento. È insolubile nell'acqua, negli acidi, negli alcali, nel solfuro di carbonio, negli olii fissi e nei volatili. Si scioglie alquanto nella potassa fusa; gli acidi ne lo riprecipitano. Dall'analisi si trovò che consta di 61,2 p. c. di carbonio e 7,43 d'idrogeno; d'onde il Redtenbacher dedusse la formola $C^5H^7O^2$, la quale conduce a 60,6 di carbonio e 7,1 d'idrogeno. Taluno lo crede isomerico colla acroleina.

La *resina di disacrile* è una polvere bianca, fusibile a 100°, e che nel raffreddare rimane in forma di una massa diafana e fragile. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere. La soluzione alcolica arrossa il tornasole, ed è precipitata dall'acqua. È pure solubile negli alcali caustici, d'onde gli acidi la fanno deporre. Sciolta nell'alcole precipita i sali di rame, di piombo e di altri metalli.

Redtenbacher ne dedusse la formola $C^{10}H^{13}O^3$ dall'analisi, da cui risultò che contiene 66,6 di carbonio e 7,4 d'idrogeno.

DISCRASITE (*chim. miner.*). — Argento antimoniale, ortorombico; di color bianco argentino, con lucentezza metallica, opaco, in cristallizzazioni generalmente geminate, ed in gruppetti.

I. *Varietà di Wolfach*, analisi di Klaproth. II. *Varietà di Andreasberg*, analisi dello stesso. III. *Varietà di Andreasberg*, analisi di Plattner.

	I.	II.	III.
Sb	24	23	15
Ag	78	77	84

Al cannello fusibile in globulo, che sprigionando poco a poco ossido bianco di antimonio, si riduce in puro argento metallico. Solubile nell'acido nitrico, con deposito di argento antimonioso. Forma delle venuzze presso Wolfach (Baden), e presso Wittichen (Svevia). Ad Andreasberg (Hartz) si associa ai minerali d'argento, con arsenico nativo, galena, ecc. Così

Digitized by Google

ad Allemont (Delfinato), in Ispagna e nella Bolivia.

DISIDRATAZIONE (*chim. gen.*). — Propriamente dovrebbe significare la separazione dell'acqua di combinazione nei composti idrati, quali sono i solfati della serie magnesiaca, il cloruro di calcio ed altri cloruri cristallizzati dall'acqua, e in genere qualsivoglia corpo contenente acqua combinata; ma nell'uso si adopera per denotare quelle operazioni per le quali si sottrae l'acqua, o d'idratazione vera o di semplice assorbimento o mescolanza, dalle sostanze che si vogliono ridurnele prive ed averle in istato perfettamente secco, per cui si confonde spesse volte coll'*essiccazione* (*vedi*).

I mezzi più comuni per disidratare sono il *calore* e le *materie aventi una gagliarda tendenza ad assorbire e fissare l'acqua*, come sono l'acido solforico concentrato, il cloruro di calcio fuso, la potassa fusa, il carbonato di potassa, la calce viva; il *vuoto*, che si eseguisce sotto campana col mezzo della macchina pneumatica, essendo che, tolta la pressione atmosferica ed in ispazio secco, i corpi sogliono abbandonare l'acqua intrapposta e non di raro anche la combinata; una *corrente di gas secco e caldo*, perchè in atmosfera priva di umidità la tendenza dell'acqua a vaporizzare è molto accresciuta. Ma di questi espedienti che sono i più usitati, e di qualche altro dei quali talvolta si valgono i chimici, sarà discorso in Essiccazione, come pure fu o sarà trattato in articoli speciali, in cui torni opportuno d'indicare i mezzi più acconci a sottrarre l'umidità o l'acqua combinata. In Alcole (*chim. gen.*), per esempio, fu già esposto come si proceda a disidratare quel liquido in modo perfetto in guisa da ridurlo in alcole anidro od assoluto; in Etere (*chim. gen.*) si ripeterà il somigliante, e così in altri luoghi.

DISINFEZIONE, DISINFETTANTI (*chim. igien.*). — Le materie in putrefazione, le piaghe ed ulceri cancrenose, o che danno odore fetido, i luoghi in cui credonsi diffusi per l'aria principii miasmatici, gli arredi, gli abiti, le mobiglie, gli oggetti in genere che si sospettano impregnati dei detti principii, quando in ispecie si opina e si sa che sono fomite a propagare il morbo, fino dai tempi antichi furono trattati con varie sostanze in cui si ebbe fede, o si ottenne la sicurezza che posseggono la efficacia di distruggere o neutralizzare i cattivi odori e le infezioni maligne, o d'impedire il successivo progredire della decomposizione putrefattiva. L'aceto, il fumo, la canfora, certi olii empireumatici, certe resine, ecc. furono adoperate a quest'uopo, ed altri preservativi, reputati almeno tali, e se non sempre felicemente per tutti, con qualche vantaggio per qualcuno di essi.

Per lungo tempo si tenne avviso che ciò che toglieva il fetore togliesse eziandio il principio infettivo, e perciò si confusero ad una volta le sostanze *defetoranti* colle *disinfettanti*, ossia con quelle che veramente distruggono i germi dell'infezione; e si credette pure che certi gas, di odore sgradevole, esalanti dalle materie organiche in putrefazione, come l'idrogeno solforato, il fosforato, il solfidrato di ammoniaca, fossero per sè pestilenziali, ed ingenerassero febbri d'indole cattiva ed altre infermità più o meno miasmatiche ed appiccaticcie; se non che posteriormente si venne a conoscere che tali non sono, che al più (si sospetta) agevolino l'azione dei principii infettivi, e che i veri fomiti d'onde si trasfondono, inoculano e propagano i morbi epidemici e contagiosi sono di per sè inodori, di natura organica, per lo più germi, spore d'infusorii e di microfiti, di complessione animale o vegetale, nuotanti per l'aria, ingenerabili molte volte da materie organizzate poste in condizione singolare di disfacimento putrido, riproducibili nell'organismo vivente o dalle eiezioni di esso; od anche certi prodotti di condizione organica, in grande tendenza alla scomposizione, e che, introdotti nell'organismo, ne turbano profondamente lo stato regolare e normale.

Le sostanze che sono considerate come disinfettanti si possono distinguere: 1° in *correttive*; 2° in *defetoranti*; 3° in *disinfettanti*.

Le *correttive* sono quelle che non tolgono il puzzo nè i principii d'infezione, ma semplicemente mescendo il proprio odore gradevole a quello disgustoso delle materie puzzolenti, ne rendono meno sensibile la spiacevolezza. Tali sono: i vapori acetici, i fumi di certe resine odorifere che si fanno bruciare lentamente nelle stanze, come il belzoino, lo storace, l'olivilla, o sole o in composizione con carbone e nitro che ne agevola la combustione a modo di esca; i fumi dello zucchero gettato su bragia accesa.

Non può dirsi che siano affatto privi di una qualche virtù antisettica o disinfettante; per esempio, l'acido acetico liquido impedisce, o sospende, o rallenta la putrefazione delle materie animali; nei fumi delle resine e dello zucchero è probabile che si riscontrino traccie di creosoto, il quale è antisettico per eccellenza.

Le *defetoranti* agiscono distruggendo i gas puzzolenti, quali l'acido solfidrico, il solfidrato di ammoniaca, ed altri di natura ignota che si sprigionano dalle materie che vanno infracidando; in generale posseggono la proprietà di disidrogenare tali gas, per effetto di ossidazione che provocano indirettamente, o compiono in via diretta, od anche per combinazione in cui inducono taluno dei componenti dei gas fetidi. Il cloro incontrandosi coll'acido solfidrico ed il solfidrato di ammoniaca e l'acqua scompone questa; ne svolge ossigeno nascente che loro rapisce l'idrogeno, onde ne precipita solfo; frattanto s'ingenera acido cloridrico o cloridrato d'ammoniaca; il vapore nitroso ne ossida l'idrogeno, convertendolo in acqua; l'acido solforoso determina coll'acido

Digitized by Google

solfidrico una reazione d'onde si producono acqua e solfo libero, e si unisce coll'ammoniaca; gli stessi vapori acetici possono distruggere il solfidrato d'ammoniaca.

Come deodoranti fissi, hanno grande efficacia i carboni più o meno porosi, in ispecie il vegetale, perchè assorbono nei loro pori i gas puzzolenti, e ne determinano la scomposizione, eccitando l'ossigeno dell'aria a separare l'idrogeno, insomma ad ossidarne taluno degli elementi.

L'ozono opera come un potente defetorante, ma sembra pure che agisca disinfettando realmente. Il bromo e l'iodio, in grado minore del cloro, giovano come disidrogenanti, o distruttori dei gas di odore disgustoso.

Le *disinfettanti* portano direttamente l'azione loro sui principii veri morbiferi, o siano germi e spore d'infusorii o di microdermi, od anche prodotti organici in via di alterazione e capaci di promuovere nell'umore sanguigno una qualche condizione morbosa.

Fra di essi campeggiano l'acido fenico ed il creosoto, e quei fumi o vapori di materie organiche in combustione imperfetta in cui si trovano l'uno o l'altro dei due, i quali posseggono l'inestimabile vantaggio di esplicare la loro virtù distruttiva o preservativa, tanto nell'atmosfera quanto sulle materie solide; e loro succedono certi sali antisettici, quali alcuni di zinco, di mercurio, di allumina; l'acido arsenioso; i solfiti, le materie concianti, i permanganati, gl'ipocloriti, ecc. (1).

Il carbone ed il cotone godono pure di una benefica influenza antisettica, in quanto che il primo si impossessa dei gas fetidi ed anche dei prodotti organici in via di decomposizione, quando seco loro si trova in contatto diretto, o nelle materie solide, o nelle soluzioni acquose; mentre il secondo ha la singolare proprietà di fermare i germi e le spore nuotanti nell'aria, e da cui principalmente è eccitato il moto putrefattivo. Di fatto, l'aria che fu condotta a feltrare per una colonna, bastevolmente longa, di cotone cardato, nell'uscirne ne rimane spoglia, e condotta entro spazio in cui siano materie organiche, le conserva inalterate dalla fermentazione putrida o non putrida.

Varie e molteplici furono le esperienze fatte dai chimici da cinquant'anni in poi, e particolarmente negli anni ultimi, per la migliore disinfezione e purgazione dell'aria; e qui riferiremo con quali mezzi meglio vi si riuscisse, distinguendo i casi in cui l'aria reca i germi infettivi, da quelli in cui si producono per manco di pulitezza, agglomerazione di molte persone in istanze male aerate, sucide e con materie putrefacibili, e dagli altri nei quali gli infermi di malattie miasmatiche o contagiose riproducono negli escrementi, o tramandano col fiato o in altra maniera i principii del miasma o del contagio e lo comunicano ai sani. Pertanto furono studiate le malarie dei siti maremmani e paludosi, l'atmosfera che incompiutamente si rinnova negli spedali, nelle carceri, nelle abitazioni poverissime, il respiro dei tisici, le feci dei colerosi, e furono trovati spore, bacterii, particelle tenuissime natanti nello spazio e di cattivo odore ed agenti su certi reattivi sensibili; e pertanto se ne trasse argomento a modificare i modi di disinfezione, che parte sono igienici, parte preventivi, parte distruggenti.

A lato dei disinfettanti stanno come infamigliati gli *antifermentativi*, che sono medicamenti la cui efficacia risiede principalmente nella potenza che posseggono di uccidere e neutralizzare i germi morbiferi introdottisi nel sangue, loro facendo ostacolo alla riproduzione, e col neutralizzarli, riconcedendo alle forze della natura vitale di riparare alle condizioni anormali in cui l'andamento regolare delle funzioni era stato deviato, e rimenare alla salute.

Osservazioni generali e classificazione dei disinfettanti.

Sui disinfettanti l'Hoffmann pubblicò, in occasione dell'Esposizione mondiale di Londra, un importante rapporto in cui sono classificati, ed insieme n'è dato un giudizio illuminato. Noi reputiamo cosa utile qui riportarlo estesamente, per aggiungere in appresso quanto fu fatto di nuovo sino all'anno presente.

Hoffmann distingue i disinfettanti in tre categorie: quelli di combinazione; gli antisettici; gli ossidanti.

I *disinfettanti di combinazione*, dice egli, operano, come il loro nome lo indica, entrando in combinazione coi prodotti volatili infetti della putrefazione, in modo da impedire il viziamento dell'aria, facendo ostacolo al loro espandere nell'atmosfera.

I disinfettanti *antisettici* differiscono considerevolmente pel loro modo d'azione dai disinfettanti per combinazione. Invece di permettere l'atto fermentativo, facendo ostacolo unicamente allo sviluppo dei prodotti fetidi, che altrimenti si svolgerebbero, gli antisettici possedono la proprietà d'impedire o d'arrestare più o meno compiutamente la putrefazione stessa.

I disinfettanti *ossidanti* possono essere considerati, pel loro carattere, come intermedii tra quelli per combinazione e gli antisettici. Essi non impediscono la decomposizione come gli antisettici, ma ne cangiano il carattere; non fermano lo svolgimento

(1) Certe osservazioni modernissime fecero scadere alquanto l'acido fenico da quell'alta importanza di disinfettante che gli si concede da parecchi anni; ma poichè in generale si considera pur anco come il migliore antisettico, e ciò dai chimici e dagli igienisti più valenti, noi continueremo a reputarlo come tale, lasciando che il tempo chiarisca il vero.

dei prodotti volatili, come farebbero quelli per combinazione, ma li rendono però comparativamente inoffensivi, modificando il carattere di questi prodotti, ed assimilandoli ai prodotti provenienti dall'eremacosia. Si esamineranno in poche parole e successivamente ciascuna di queste categorie.

Disinfettanti per combinazione. — Questa categoria comprende i sali metallici (sali di ferro, di zinco, di piombo, di rame, ecc.), i quali costituiscono la base di un gran numero di disinfettanti privilegiati. Questi sali metallici reagiscono principalmente sui prodotti gasosi i più infetti dalla putrefazione, quali l'idrogeno solforato, il solfuro di ammonio ed i suoi omologhi. Queste reazioni sono tuttavia alquanto differenti, secondo la natura particolare del sale impiegato. Così il cloruro di zinco (conosciuto col nome di *disinfettante* di Burnett) non reagisce punto sull'idrogeno solforato libero, ma decompone il solfuro d'ammonio ed i solfuri omologhi, producendo, collo scambio degli elementi, solfuro di zinco e cloruro d'ammonio od omologhi.

Il percloruro di ferro decompone ad un tempo e l'idrogeno solforato libero e quello in combinazione, mettendo in libertà in ambi i casi del solfo.

I solfati metallici decompongono i solfuri ammonici ed analoghi, e fissano il solfo, combinandolo colla base metallica del disinfettante. Molti di questi sali, come, ad esempio, il solfato di rame, decompongono anche l'idrogeno solforato libero, formando un solfuro metallico ed acqua.

Il *disinfettante di Lenaudé* (mescolanza di solfato di zinco e di rame) agisce nel detto modo; ma l'introduzione dell'acido solforico nelle masse in putrefazione è però accompagnata da grandissimi inconvenienti, sui quali il dottore Redlock insistette con ragione in una memoria da esso pubblicata. I solfati, in seguito a riduzione, sono convertiti in solfuri, e si è così obbligati a procedere ad una nuova disinfezione.

I nitrati metallici, come, ad esempio, quello di piombo (*disinfettante di Ledoyen*), non danno appiglio a così grave obbiezione. Le loro reazioni sono, per tutti gli altri rapporti, rassomiglianti a quelle dei solfati metallici; ma il loro prezzo elevato costituisce un forte ostacolo al loro impiego.

Nei limiti fin qui segnati, e tenendo conto delle obbiezioni indicate, i sali metallici possono essere utilizzati quali disinfettanti. Ma le materie in putrefazione svolgono, oltre alle combinazioni del solfo coll'idrogeno e l'ammonio (ed i suoi omologhi), certe emanazioni organiche deleterie, sulle quali i disinfettanti metallici *sono privi di azione;* oltre a ciò, i sali metallici non reagiscono che sui prodotti solforati ed ammoniacali *già formati*, di modo che, dopo aver così servito a defetorare perfettamente, in apparenza, le materie in putrefazione, la decomposizione può *ricominciare* e provocare un nuovo svolgimento di gas deleterii, i quali richiederanno una seconda applicazione di sali metallici.

In ultimo luogo, non bisogna scordarsi che il solfo, l'ammonio, ecc., già fissati, rimangono sempre nella massa, e possono così riprendere il loro carattere di volatilità e di fetidità, cioè l'idrogeno solforato pel contatto con un acido, l'ammoniaca ed i suoi congeneri per opera di una sostanza di reazione alcalina.

Per tali ragioni, questa classe di disinfettanti (i sali metallici), quantunque si raccomandi pel suo relativo buon prezzo, non può essere considerata come operante la disinfezione *perfetta o permanente* delle materie in via di putrefazione.

I disinfettanti metallici sono tuttavia preziosi nei casi in cui grandi masse di immondezze in putrefazione devono essere defetorate economicamente e *per un tempo limitato*, ed è sotto questo punto di vista che essi furono raccomandati dai loro relatori. Nei detti casi, la massa sulla quale si doveva operare ciascun giorno era tanto considerevole, che tornava possibile soltanto l'impiego di un disinfettante a bassissimo prezzo; d'altro lato, e per quanto concerne a Londra specialmente, bastava il mantenere la defetorazione per il solo tempo occorrente acciò le immondezze avessero l'agio di discendere il Tamigi in una condizione inoffensiva sino allo sbocco nel mare.

Disinfettanti antisettici. — La natura ed il modo di azione di questa categoria di disinfettanti non sono che imperfettamente conosciuti e diversamente interpretati a seconda della maniera di vedere dei teorici disputanti sulla natura e la genesi dell'atto stesso della putrefazione. Gli antisettici appartengono per la maggior parte alla classe dei prodotti *empireumatici*, che sono composti ingenerati durante la distillazione secca e distruttiva dei prodotti organici, come il legno, il catrame ed altre simili sostanze. Nella combustione del legno distillano piccole quantità di prodotti empireumatici, s'inalzano col fumo, e comunicano a quest'ultimo la sua proprietà, ben nota, di preservare dalla corruzione le materie animali.

Il valore di tale proprietà è dimostrato dalla grande varietà di alimenti così preparati (carni affumicate), i quali costituiscono un oggetto di importante commercio. Consimili prodotti empireumatici si producono durante la distillazione del catrame. Da ciò l'uso popolare di bruciare il catrame nelle vie per disinfettare l'atmosfera delle città flagellate dalle epidemie pestilenziali.

Nella combustione lenta del tabacco s'ingenerano senza dubbio somiglianti prodotti empireumatici, ed accompagnano i fumi della nicotina, così gradevoli a certe costituzioni, così antipatici ad altre. Sotto

Digitized by Google

questo rapporto i fumi del tabacco potrebbero ben riuscire provvisoriamente di una qualche utilità, così pell'uomo dell'incivilimento più raffinato, come pel selvaggio il più incolto, presso il quale (fatto assai curioso) tal costumanza artificiale è egualmente molto sparsa.

Il primo ritrova forse una parziale difesa contro i miasmi di cui vien viziata continuamente la sua dimora, conservando le materie fecali in putrefazione in una fossa propinqua alla sua casa; il secondo può similmente trovarvi una protezione contro i miasmi naturali generati dalle sostanze vegetali in decomposizione, e la malaria delle foreste e delle pianure che esso frequenta.

Notiamo ancora i prodotti empireumatici i quali distillano coll'acido pirolegnoso ed a cui va ascritto l'effetto straordinario di questo acido nel preservare dalla corruzione gli alimenti di natura animale, sopra i quali sia stato spruzzato anche in minima quantità.

Nella distillazione secca, sia del catrame del gas per ottenere composti illuminanti e lubrificanti, sia degli idrocarburi utilizzabili per la fabbricazione delle materie coloranti, distillano prodotti secondarii contenenti considerevoli quantità di composti empireumatici che posseggono proprietà antisettiche potentissime.

Nello stato catramoso impuro, quei liquidi si danno a bassissimo prezzo, e costituiscono da alcuni anni utilissimi disinfettanti, il cui commercio assunse una grande estensione, e si vendono coi nomi di acido fenico o carbolico, di creosoto, ecc. L'acido carbolico liquido ed una miscela di carbolato di calce secco con solfito di magnesia sono preparati e messi in commercio in grandi quantità dai signori Dougal e Comp. di Manchester, e servono come disinfettanti. Una quantità d'acido carbolico impuro, corrispondente alla capacità di un bicchiere ordinario, produce una considerevole diminuzione delle emanazioni fetide.

Un miscuglio polveroso di fenato e di solfito terroso sparso in un pozzo nero, in una cloaca, nelle stalle ed in altri luoghi infetti, vi purifica l'aria sensibilmente. L'acido carbolico liquido è anche utilizzato per togliere l'odore ai liquidi organici putrescibili, versati da certe fabbriche nei canali d'acqua.

Il modo d'azione dell'acido fenico è ignoto, come si è detto che è ignota l'azione degli antisettici di arrestare la putrefazione delle sostanze organiche in istato di trasformazione.

Disinfettanti ossidanti. — Come abbiamo già os-servato, differiscono molto, in quanto alla loro natura ed al loro modo di azione, da quelli compresi nei disinfettanti di combinazione e gli antisettici. In primo luogo, i disinfettanti ossidanti alterano intieramente il carattere dei fenomeni della putrefazione, e tendono ad assimilarli a quelli di eremacosia, rendendo tuttavia la decomposizione molto più rapida di quanto succede in natura, per la grande quantità di ossigeno da essi somministrato. Questo ossigeno trasforma prontamente il solfo ed il fosforo nei rispettivi acidi; nel medesimo tempo e nella medesima maniera esso mineralizza, per ossidazione, in modo completo e persistente tutti gli elementi della materia putrida e putrescibile.

Fra i disinfettanti ossidanti, molti, e fra questi il carbone di torba, si hanno coll'aspetto di massa solida, porosa e voluminosa; altri, come il gas acido solforico ed il nitroso, sono volatili; altri, come i manganati ed i permanganati, sono sali solubili, che s'impiegano di preferenza in istato liquido.

Disinfettanti ossidanti porosi. — Queste sostanze sono con molto vantaggio impiegate nei serbatoi che contengono residui putrescibili di consistenza quasi solida, come, ad esempio, nelle fosse nere. Essi agiscono in virtù della loro porosità, del loro potere assorbente per i gas, e per l'azione ossidante speciale che possedono in conseguenza del loro potere assorbente.

La spugna di platino costituisce il tipo più caratteristico di un tal genere di disinfettanti, come quella che condensa ne' suoi pori una quantità grandissima di sostanza gasosa. Un'azione assorbente ed ossidante ad un tempo, quantunque meno intensa e rapida, si attribuisce egualmente al carbone di torba, alla terra ed altri disinfettanti porosi.

Entro certi limiti quest'azione produce un effetto completo; ma le emanazioni nauseabonde di certi cimiteri dimostrano che, ad un certo punto di saturazione, la terra perde il suo potere assorbente e defetorante. Esperienze che furono fatte con istrati filtranti di carbone e di torba, allo scopo di disinfettare i prodotti delle fogne delle grandi città, hanno egualmente dimostrato che questi filtri erano bentosto saturati e perdevano la loro efficacia, e la loro applicazione non sarà quindi possibile che su piccola scala.

Filtri porosi per l'aria. — Pei filtri da aria, i disinfettanti porosi, soprattutto il carbone di legno, possedono un valore reale e permanente. Egli è al dottore Stenhouse che noi dobbiamo l'eccellente idea di far servire il carbone di legno a quest'uso.

Il suo punto di partenza furono le ricerche fatte in sul finire dell'ultimo secolo dal chimico tedesco Lowitz, le quali esperienze dimostrarono l'energica influenza disinfettante del carbone di legno sopra i corpi in putrefazione. La sua attenzione era stata attirata dall'osservazione fatta da John Turnbull di Glascow, che il cadavere di un animale, quando fosse stato coperto di alcuni pollici soltanto di carbone di legno in polvere, si decomponeva rapidamente senza emettere alcun disgradevole odore.

Tenendo conto della estrema porosità del carbone

10 AGO 1872

di legno, e considerando che questo carbone assorbe e ritiene condensato nei suoi pori circa dieci volumi di ossigeno, il dottor Stenhouse giunse presto a conchiudere che il carbone di legno, lungi dall'essere (come d'ordinario lo si suppone) un *antisettico* o antagonista di decomposizione, era, al contrario, un potente *acceleratore* di questo fenomeno, in virtù della stessa sua proprietà ossidante.

Considerando, inoltre, come quantità minime di materie putride nuotanti per l'aria siano capaci di renderla malsana e deleteria, egli fu condotto all'idea d'interporre uno strato di carbone grossolanamente polverizzato fra due tele metalliche, disposte in modo da far funzione di un filtro per l'aria. Quest'idea fu coronata da un completo successo.

Il carbone di legno, quando lo si mantiene secco e difeso dalla polvere o da qualsiasi altra sostanza che ne possa ostruire i pori, conserva la sua efficacia durante una lunga serie d'anni; e quand'anche lo si dovesse rinnovare, l'abbondanza ed il buon mercato di tale materia prima non richiederebbe una forte spesa.

Il dottor Stenhouse raccomandò pure l'uso di piccoli filtri di carbone per proteggere la bocca e le narici; e siffatti respiratori di carbone di legno si fabbricano e si vendono a Londra.

Gl'infermieri dello spedale di Guy fanno sempre uso di questi respiratori ossidanti quando lor tocca di medicare delle piaghe cancrenose; tali apparecchi assicurano, a chi ne fa uso, una immunità completa contro tutti i contagi ed i miasmi, per quanto siano deleterii.

Dopo aver passati a rassegna i purificatori atmosferici fissi, noi possiamo passare (continua l'Hoffmann), per una transizione naturale, ai purificatori volatili dell'aria per ossidazione.

Disinfettanti ossidanti volatili. — I gas solforoso, nitroso, ed il cloro possono essere scelti come i rappresentanti principali di questo gruppo. L'acido solforoso distrugge l'idrogeno solforato, ossidandone l'idrogeno e mettendo il solfo in libertà. L'acido nitroso cede facilmente 1 equiv. di ossigeno trasformandosi in biossido di azoto, il quale a sua volta si combina di nuovo e colla stessa facilità con altro ossigeno; ne risulta che questo gas agisce come un provveditore di ossigeno alle materie organiche e ne provoca la rapida distruzione.

Il cloro agisce pure determinando l'intervento dell'ossigeno nascente, che vien messo in libertà per la decomposizione dell'acqua, l'idrogeno della quale si associa al cloro per formare acido idroclorico. Il cloro distrugge i miasmi organici nella stessa maniera che distrugge le materie coloranti organiche nelle operazioni del bianchimento. Le sue energiche proprietà disinfettanti sono sufficientemente conosciute perchè sia necessario di più oltre insistere.

Fra le obbiezioni che si possono opporre contro l'uso dei disinfettanti volatili, avvi quella della loro azione perniciosa sugli organi della respirazione.

Ed è infatti un modo di procedere irrazionale il permettere la generazione e lo sviluppo delle emanazioni deleterie, per quindi perseguitarle col mezzo dei disinfettanti volatili, e sorprenderle, per così dire, a volo; mentre, al contrario, sarebbe molto più agevole il far agire gli agenti ossidanti sulla sorgente stessa del male col mezzo dei disinfettanti salini solubili, appartenenti alla categoria ossidante, come quelli di cui verremo a discorrere.

Sali solubili ossidanti che agiscono come disinfettanti. — Fra i diversi disinfettanti ossidanti appartenenti a questo gruppo, i manganati ed i permanganati alcalini possono essere considerati siccome i migliori.

Da lunghissimo tempo i chimici conoscono ed utilizzano nelle operazioni di laboratorio le proprietà ossidanti energiche dei sali dell'acido permanganico.

La rapidità e precisione dell'azione loro, ed il cangiamento così pronunziato di colore che accompagna la sottrazione del loro ossigeno danno a tali sali un alto valore come reattivi nelle ricerche analitiche. Le stesse proprietà, congiunte alla loro perfetta innocuità, li rendono utilissimi come disinfettanti.

L'azione loro è al certo superiore a quella del cloruro di calce e degli ipocloriti alcalini, perchè, mentre questi agiscono in parte indirettamente, i manganati ed i permanganati sono agenti di ossidazione diretta, cedendo essi una parte dell'ossigeno loro proprio agli elementi combustibili delle materie putrescibili.

Hoffmann ebbe soventi l'occasione di verificare la efficacia di questi sali come disinfettanti. Con una quantità comparativamente minima di permanganati di potassa o di soda si può defetorare all'istante l'acqua putrida e fetente di certi stagni carichi di materie organiche in piena putrefazione.

La disinfezione delle acque coll'ipoclorito di calce fu pure trovata rapida e permanente; ma quantunque abbiano perduto affatto il putrido primitivo odore, conservano un debole odore particolare, dovuto probabilmente al cloruro d'azoto, ingenerato dall'azione del cloro libero sui composti ammoniacali.

Per togliere dalle acque i principii azotati putrescibili, i manganati ed i permanganati sembrano meritare preferenza, perchè la loro colorazione particolare sparisce a misura che agiscono come ossidanti. Osservando il successivo indebolire della colorazione, l'osservatore può seguire il processo della ossidazione, e misurare con esattezza grandissima l'aggiunta del sale. Operando con cura, egli può purgare completamente l'acqua di ogni impurità organica, non introducendovi in iscambio che piccola

Digitized by

quantità di un carbonato alcalino. La presenza dei carbonati nell'acqua non costituisce un inconveniente; in alcuni casi è anzi vantaggiosa, soprattutto nel caso delle acque crude e calcari, che rendonsi con tal mezzo più dolci.

Non ci rimane più che a dire alcune parole sulla preparazione dei manganati e dei permanganati alcalini, la quale si effettua con un processo altrettanto semplice quanto facile. Per gli usi di laboratorio si preferisce generalmente il permanganato di potassa, perchè, cristallizzando facilmente, rimane facile la sua depurazione. Per lo contrario, nelle applicazioni industriali, dove il buon mercato primeggia sulla purezza assoluta, si dà sempre la preferenza ai manganati ed ai permanganati di soda.

Il signor Condy prepara il manganato di soda in un modo semplicissimo, mescolando soda caustica con perossido di manganese in polvere fina, ed esponendo questa miscela, in vasi poco profondi, ad un calore rosso scuro durante quarantott'ore.

Le proporzioni impiegate da questo industriale sono 1 $^1/_2$ tonnellata di sale di soda ridotto in soda caustica col metodo ordinario, sopra 35 chilogr. di perossido di manganese. Il prodotto è trattato con una quantità d'acqua sufficiente a convertire (almeno in parte) il manganato in permanganato; la soluzione decantata viene in seguito concentrata fino ad un certo punto, oppure evaporata a secco. In alcuni casi il signor Condy trasforma il manganato in permanganato coll'aggiunta di una piccola quantità di acido solforico. Evaporando la soluzione così trattata, si separano i cristalli di solfato di soda, i quali vengono messi a parte, ed il rimanente si evapora a secchezza.

Riferite le cose importanti che furono pubblicate dall'Hoffmann circa alla classificazione e sul valore relativo dei varii disinfettanti, crediamo utile di far succedere quanto sullo stesso argomento dava in luce posteriormente l'Harris.

Classificazione dei disinfettanti, secondo Harris.

I principali disinfettanti si possono classificare come segue, dice l'Harris:

Assorbenti e trattenenti gli effluvii nocivi, particolarmente i gas ammoniacali e solfidrici.	Carbone vegetale. Solfato di calce (gesso). Solfito di calce. Silicato d'allumina (creta, argilla porosa).
Assorbenti d'umidità, agenti chimici sulla materia organica e ricombinanti alcuni degli elementi degli effluvii nocivi.	Calce viva. Acido solforico. Acido cloridrico. Acidi nitroso e nitrico.
Sali solubili, che servono specialmente ad arrestare i processi di decomposizione, e ridurre i gas fosforati e solforati.	Nitrato di piombo. Cloruro di zinco. Protocloruro di ferro. Protosolfato di ferro.
Antisettici che agiscono diffusamente e rapidamente, sebbene meno stabilmente di alcuni altri. Attivi nel distruggere i gas composti.	Cloro. Ipoclorito di soda. Ipoclorito di calce.
Il più pronto ed efficace antisettico che si conosca.	Bromo.
Antisettici di gran forza come ossidanti, e come sorgente utile di ozono.	Acido solforoso. Solfiti e iposolfiti alcalini e terrosi. Permanganato di potassa. Ozono.
Antisettici e decoloranti, capaci di molta varietà, estensione ed economia di applicazione, agenti con molta energia e durevolezza.	Acido fenico e composti di catrame liquido di carbon fossile. Creosoto.
Distruggitore dei *virus* contagiosi e di tutte le infezioni trasportabili.	Calce.
Distruggitori del miasma della febbre gialla, e della malaria che produce le febbri per infezioni palustri.	Brina, gelo.

Considerati teoreticamente, possiamo riguardare (nota Harris) tutti i disinfettanti nel modo seguente, ed è forse la loro distribuzione più scientifica:

1° Assorbenti d'umidità e effluvii nocivi;
2° Ossidanti (l'ozono il più attivo) e disossidanti (riducenti).

Digitized by Google

3° Agenti chimici che non scompongono i composti nocivi.

4° Agenti che formano composti inalterabili colle materie putrescenti, che distruggono la vita delle cellule e gli organismi crittogamici od infusorii (esseri organici inferiori, vegetali ed animali, protofiti e zoofiti).

Carbone vegetale. — In piccoli pezzi e di fresca produzione assorbe in 24 ore dal 10 al 14 per 100 del suo peso di gas e vapori; può assorbire 90 volte il suo volume di ammoniaca, e 58 volumi d'idrogeno solforato. Buona la sua miscela colla calce viva; ma bisogna che sia secco e fresco.

Solfato di calce, solfito di calce, creta porosa, argilla. — Sono assorbenti di effluvii ammoniacali e solforati. Il disinfettante francese di Corné e Demaux consta di 94 di gesso fino e 6 di catrame liquido di carbon fossile (olio pesante di carbon fossile). La polvere di Dougalle e il disinfettante di Ridgewood constano di acido carbolico con gesso e silicato d'allumina poroso. L'iposolfito di calce arresta la fermentazione e il processo catalitico.

La *calce viva* assorbe l'umido ed i gas fosforati e solforati; è base per fissar molti acidi, ma svolge i gas ammoniacali, e non è molto stabile. Serve bene per imbiancature e aspersioni. Deve usarsi asciutta e viva, non spenta, meno che per assorbire e fissare l'acido carbonico, caso nel quale è meglio che sia idrata.

L'*acido nitroso* è un efficace antisettico; costituisce l'antisettico del dottore Carmichael Smyth. — È un forte ossidante, ma troppo avido d'umidità.

Il *nitrato di piombo* è senz'odore, e servizievole in appartamento chiuso; forma la base del liquido di Ledoyen.

Cloruro di zinco. — Disinfettante del dottore Win. Burnett; serve come il nitrato di piombo pei cadaveri onde tenerli freschi, involgendoli in panni bagnati di esso.

Solfato di ferro e il suo cloruro. — A buon patto; sono efficaci, sia soli, sia mischiati con altri.

Bromo. — Si usa sulle piaghe e in fumigazioni; è assai attivo ed irritante, da usarsi con cautela. In unione coll'acqua in evaporazione forma acido bromoidrico inerte. In soluzione più o meno forte utile per la gangrena d'ospitale, nella difteria, applicandolo replicatamente per tratti di qualche ora in qualche ora (rimedio nuovo); disinfettante e defetorante.

Permanganato di potassa. — Disinfettante e defetorante. Si applica nelle cancrene, serve per depurare l'acqua dalle materie organiche, e a purificare l'aria, imbevendo dei panni colla soluzione di esso.

Fenati e composti di catrame. — L'acido fenico serve come il creosoto. La polvere di Dougall è formata di fenato di calce, gesso e calce viva; il disinfettante di Ridgwood è composto di acido fenico, protocloruro di ferro e terra da follatori: giovano come il disinfettante di Corné e Demaux. Col catrame di carbon fossile si disinfettano gli scolatoi.

Calore. — La bollitura degli abiti, pannilini, ecc. distrugge il *virus*, e torna utile per disinfettare le biancherie dei tifosi.

Gelo e brina, continuati, distruggono il miasma palustre e quello della febbre gialla; non agiscono sui contagi fissi; arrestano i processi fermentativi.

Classificazione dei disinfettanti, secondo il Richardson ed il Barker.

Altri chimici ed igienisti modificarono le classificazioni dei disinfettanti, fra cui il Richardson ed il Barker, il primo dei quali li divise in

Agenti *ossidanti* o *distruggenti*: il fuoco, l'ozono, i permanganati, l'acido nitrico, l'iodio, il bromo ed il cloro;

Agenti *antisettici* o *preservativi*: il freddo, l'alcole, i composti del catrame (acido fenico e creosoto), l'ammoniaca, l'acido acetico e simili.

Barker li distinse in tre categorie, cioè in

Agenti che distruggono chimicamente i corpi nocevoli;

Agenti che rendono inattivi, senza distruggerli, i corpi nocevoli arrestandone le chimiche trasformazioni;

Agenti che fisicamente impediscono l'azione dei composti nocivi, onde le loro proprietà malefiche rimangono neutralizzate.

Barker fece inoltre un numero considerevole di esperienze per trovare in confronto quali siano gli antisettici ed i preservativi più efficaci, ed operò mescendo le sostanze disinfettanti con segatura di legno, seguendo l'esempio del Falconi, e dopo aver verificato che la segatura giova non poco ad accrescerne l'influenza conservatrice. Dalle molteplici ricerche istituite raccolse varii dati, i quali si possono riassumere con brevità nelle conclusioni seguenti:

1° Il *cloruro di zinco* ed il *solfato* insieme con segatura sono i migliori nel preservare le materie animali dalle corruzioni e nell'opporre ostacolo allo sviluppo dei prodotti fetidi.

2° L'*acido fenico* loro succede immediatamente per virtù antisettica; dopo il quale viene il sale comune o cloruro di sodio.

3° La calce diede appena qualche contrassegno di potere defetorante; il carbone vegetale si mostrò poco attivo, in contrario di quanto fu osservato da altri. Tale resultato avendogli cagionato sorpresa, replicò la prova con carbone di legno freschissimo, sì all'aria, che per via di seppellimento, e ne uscì costantemente al medesimo fatto, che nel quarto giorno la materia animale cominciava a sentire del fetido. Veramente ciò verrebbe in contraddizione di parecchie esperienze pubblicate da altri, e in modo

Digitized by Google

particolare di quella che consiste nel coprire col carbone il cadavere di un topo, lasciarlo in una stanza per sei mesi, senza che si svolgesse mai odore spiacevole, indi, scopertolo, trovarlo ridotto in ischeletro perfetto, senza che nel frattempo si spandesse il più lieve sentore di putrefazione. La quale esperienza fu pure replicata dal prof. Roncati, che rinvenne il topo scheletrizzato in parte, nè s'accorse mai di esalazioni puzzolenti nel luogo della prova.

4° Il carbonato d'ammoniaca e il cloruro d'ammonio; i nitrati di piombo e potassa; i solfati di magnesia, di rame, di calce, di ferro; il cloruro di potassio; il caramele o zucchero bruciato, la trementina, la benzina, l'argilla porosa non impedirono il fetore, dopo alcuni giorni; le ceneri di legno, la segatura sola, la fuligine ritardarono più o meno, non impedirono la putrefazione; le ceneri di legno risultarono efficaci poco al di sotto dell'acido fenico. Tutti i preparati poi di calce e l'argilla provocarono uno sviluppo copioso di ammoniaca.

5° Fino ad ora Barker aveva operato con materie animali fresche (intestini di bue); poscia studiò come si sarebbero comportate quelle fra le sostanze che aveva riconosciuto più fortemente antisettiche, ed ottenne i migliori effetti, per defetorare e preservare, col cloruro ed il solfato di zinco, cui tennero dietro il creosoto e l'acido fenico.

6° Passò successivamente a cercare l'influsso defetorante e preservativo degli antisettici in istato liquido, essendosi valso fino al numero precedente di polveri, o di soluzioni delle quali aveva impregnata la segatura di legno. Adoperando, in paragone, acqua, alcole, soluzione di cloruro di zinco, soluzione satura di gas acido solforoso, acqua ossigenata, tintura d'iodio, soluzione coi permanganati di potassa e di calce, soluzioni sature dei nitrati di piombo e di potassa, di allume, dei solfati di magnesia, di ferro e di rame, dei cloruri di sodio e di ammonio, di clorato di potassa, di gas cloro, di gas ammoniaco, di zucchero, di acido pirolegnoso e di trementina, ne ebbe egual potere preservativo dall'alcole, dal cloruro di zinco, dal cloruro di potassio, dall'iodio, dai solfati di ferro e di rame, dal nitrato di piombo, dall'acido pirolegnoso, dalla trementina e dall'allume; l'acqua ossigenata contenente 10 vol. di biossido d'idrogeno preservò per 10 giorni, indi la putrefazione prese nascimento, e seguitò con rapidità fino a termine compiuto; i permanganati non riuscirono a male, preservando solo fino a sei od otto giorni; l'ammoniaca ed il nitro lasciarono che la decomposizione cominciasse al decimo giorno; il cloro ed il cloruro ammonico fecero altrettanto; poco o nulla il clorato potassico.

7° Colla materia animale già imputridita, valendosi delle soluzioni indicate, in cui la immerse, ebbe manifestazione dell'odore fetido nel 1° giorno per l'acqua ossigenata, l'ammoniaca, il solfato di magnesia, i nitrati di piombo e di potassa, l'allume, il clorato potassico, il sale ammoniaco; poco meno nel cloro, nell'alcole, nei permanganati, nello zucchero, nei cloruri di sodio e di potassio, nei solfati di ferro e di rame; ebbene la scomparsa totale nell'acido pirolegnoso, nel cloruro di zinco, nell'acido solforoso, nella tintura d'iodio e nella trementina.

8° Sperimentò anche il sangue di bue defibrinato, e verificò che giovarono ad impedirne la putrefazione per più giorni, fino a 25, l'acido pirolegnoso, l'acido fenico, il creosoto, il bromo, la trementina; meno efficaci risultarono l'ammoniaca, la tintura di iodio, il cloruro di zinco, il nitrato di piombo, il cloroformio, la benzina; meno ancora l'alcole. Pel latte i migliori preservativi furono l'acido fenico, il creosoto, il bromo, la tintura d'iodio, il nitrato di piombo, la trementina ed il cloroformio.

9° Volle conoscere eziandio di quanto l'ozono si palesasse capace di sospendere la decomposizione nella materia animale in istadio di putrefazione progredita; operò coll'aria ozonizzata per mezzo del fosforo, a norma del processo di Schoenbein. Dopo un giorno l'odore fetido era svanito notevolmente; in altri due o tre giorni non se ne aveva più indizio. Fatto poi il confronto tra materia solida e liquida, l'ozono sputridì più prontamente la prima che la seconda.

A comprovare l'efficacia deputridante dell'ozono, Barker riferì un curioso esperimento d'un suo amico. Questi aveva conservato sangue di bue dal 1860 al 1863, in recipiente chiuso: dapprima si era coagulato, poscia il coagulo si era ridisciolto e convertito in liquame nero, senza globuli rossi visibili, e solo con qualche globulo bianco; esalava odore putrido ammoniacale. Sottoposto a corrente di aria ozonizzata, dopo tre minuti l'odore svanì, il liquido si coagulò come al naturale, spremendo il siero; esposto all'aria, a temperatura di 25° c., il grumo divenne rosso, senza fetidità, e colle apparenze del sangue fresco.

Dato termine alle prove degli antisettici e defetoranti sulle materie animali solide e liquide, istituì una nuova sequela di esperienze per conoscere, di confronto, quali i migliori agenti a togliere i fetori dall'aria atmosferica, studiando l'efficacia

1° della semplice rinnovazione dell'aria;
2° del cloro gasoso;
3° dei vapori d'iodio;
4° dell'ozono;
5° dei vapori di acido nitrico;
6° del gas solforoso;
7° dell'ammoniaca.

Pose a tal uopo una mischianza puzzolente di materie dei pozzi neri, di ovi putrefatti, di orina decomposta, di fegato ed intestini in corso di corru-

zione, di liquido uscito da una cisti ovarica, esso pure alterato profondamente, che lasciò a sè per dieci giorni, tanto da esalare un puzzo incomportabile. Divisa la mischianza in varie parti, e portata ciascuna in cameretta, vi faceva passare per entro aria carica dei gas o vapori nominati, esplorandola, nell'uscire, con soluzione di permanganato di potassa, o reattivo di Smith, preparato con 1 decigrammo del sale in 600 c. c. di acqua, il quale di tanto si scolora di quanto sia la materia organica in decomposizione portata dall'aria che vi si fa gorgogliare.

1° Il più potente a defetorare fu il cloro; ma allorchè questo cessa, cessa eziandio la defetorazione.

2° Al cloro tiene dietro la ventilazione bene eseguita, la quale si avvantaggia sul cloro in ciò, che la sua azione continua finchè seguita il rinnovare dell'aria.

3° Alla ventilazione tengono dietro, con grado uguale di efficacia, i vapori nitrosi e il gas solforoso, il quale, a dire il vero, distrusse più compiutamente il malo odore.

4° L'ozono si mostrò meno attivo, almeno a norma delle indicazioni fornite dal permanganato, sebbene distruggesse il fetore con rapidità non diversa da quella del cloro. Pertanto l'aria ozonizzata merita preferenza al di sopra degli altri agenti fino ad ora numerati.

5° L'iodio vaporizzato si comportò come il cloro.

6° L'ammoniaca operò in modo particolare: modifica l'odore fetido a capo di un certo tempo, e impedisce che il permanganato si scolori. Essa tuttavolta non distrugge la sostanza organica, ma ne sospende il moto putrefattivo.

Ripetendo le prove colla materia fetida in istato liquido, entro cui condusse a gorgogliare aria con cloro, vapore d'iodio, ozono ed ammoniaca, ebbene effetti defetoranti dal cloro e dall'iodio in misura eguale; meno dall'ozono; dall'ammoniaca gli parve agevolata la decomposizione della materia putrida.

Osservazioni sui disinfettanti fatte da Borsarelli, da Fasoli e Guerri, e da Polli.

Il prof. Borsarelli di Torino, nel 1865, esplorò pure quale fosse l'efficacia defetorante di varii agenti de' più noti, e vide che il solfato di calce è inefficace assolutamente; il solfato di ferro non altrimenti, tranne che decompone il solfidrato di ammoniaca; che l'acido fenico non toglie il puzzo nè decompone i gas mefitici; che il coaltar si comporta come l'acido fenico; che il cloro opera, ma in tempo alquanto protratto, avendo uopo di circa 60 ore pel compiuto defetoramento; che l'ipoclorito di calce fornisce i maggiori resultati per defetorare, e ciò in modo compiuto, perfetto e profondo.

Fasoli e Guerri, collo scopo di meglio precisare, per fatti da loro osservati, l'azione dei diversi antisettici e disinfettanti in uso, intrapresero un ordinato numero di esperienze, dalle quali conclusero:

Che l'acido fenico, il creosoto, l'acido solforoso e l'ipoclorito di calce, anche per tenui quantità, posseggono facoltà fermenticida, più o meno gagliarda, sugli escrementi; attività la quale verrebbe digradando relativamente alla forza rispettiva, a norma dell'ordine onde qui furono scritti;

Che il solfato di ferro, in opposito di quanto è creduto da taluno, in cambio di fermare o rallentare il moto fermentativo degli escrementi, lo accelera, esalta e prolunga in maniera manifesta;

Che la carne si altera con qualche maggiore rapidità nell'aria viziata dalle esalazioni degli escrementi in fermentazione, che non sia nell'aria comune;

Che la fermentazione di una soluzione di glucosio, cui fu aggiunto del lievito, si compie senza che appaiano sensibili differenze tanto nell'aria viziata dai prodotti della fermentazione escrementizia, quanto nell'aria comune;

Che una soluzione glucosica senza lievito non è provocata a fermentare dall'aria viziata dalle esalazioni degli escrementi che fermentano;

Che, finalmente, l'aria viziata nel detto modo, allorquando si fa passare per un condensatore, ivi depone un liquido impregnato di gas fetido; aggiuntovi glucoso senza lievito, non ne succede fermentazione, nè vi appajono esseri organizzati.

Il prof. Polli fino dal 1863, mentre fece varie esperienze per verificare che l'aria diviene insalubre, più viziandosi per le esalazioni animali che stagnano in uno spazio non ventilato, che per l'accumularsi dell'acido carbonico e dell'umidità, cercò eziandio di accertarsi, quale, tra certi agenti fissi, tornasse più conveniente alla disinfezione, e vide che tra la calce ed il carbone vegetale corre una differenza considerevole per risanare l'aria ambiente: la calce ha potere assorbente pel vapore acqueo e l'acido carbonico; il carbone per gli effluvii nocivi derivanti dalla respirazione e dalla traspirazione. Sperimentando di confronto passeri, piccioni e conigli, osservò che tra l'aria confinata, senza assorbenti, e quella con entro calce viva, la differenza fu di poco momento; mentre nell'aria col carbone vegetale la vita si protrasse assai più a lungo. Esaminando poi coll'acido solforico o la soluzione di permanganato potassico le tre arie, quella sola e quella colla calce, ebbe l'imbrunimento palese del primo e lo scolorimento della soluzione rossa del secondo; mentre colla terza non ottenne veruno degli effetti accennati; segno di effluvii organici quando si manifestarono le due reazioni, e della loro mancanza quando non apparvero.

Digitized

Sull'aria viziata e sulle materie infetiose che contiene tanto nei casi comuni dei luoghi male ventilati, e dove albergano infermi, quanto nei casi di mali epidemici e contagiosi.

Dalle esperienze del Polli è palese che l'aria confinata cessa di sostenere la vita prima che sia talmente scarsa di ossigeno da diventare irrespirabile, quando vi si trovino diffusi gli effluvii che esalano dall'animale vivente, in condizioni di sanità e robustezza. S'immagini poi quanto deve riuscire più nocevole, se l'animale che l'ha per ambiente sia infermo, giacente in letto con biancheria sucida e da non potersi mutare, colle materie degli sputi, colle orine e le feci non portate via regolarmente; se la stanza sia umida, non illuminata, non aerata; se più infermi stiano stipati nel medesimo luogo; se le piaghe purulenti non si curino regolarmente coi rimedii opportuni che n'impediscano lo scomporsi delle parti e degli umori corrotti; e peggio ancora qualora si tratti di morbi appiccaticci. I miasmi si creeranno quand'anche la malattia non fosse di natura maligna e prodotta da infezione, di guisa che ciò che non era in precedenza può svilupparsi in appresso.

Lemaire nel 1866 fece uno studio sperimentale per conoscere quale fosse l'influenza delle esalazioni umane nell'aria delle stanze abitate, operando su quella dei dormitorii di giovani soldati e robusti nel Forte dell'Est, presso S. Dionigi, volendo chiarire la causa del fatto rimarchevole, come da persone in perfetta salute, unite entro spazio conterminato, possano pigliare origine malattie gravissime, descritte coi nomi di febbri pestilenziali, delle ambulanze, delle prigioni, delle navi; di febbri putride, maligne, tifoidee, e di tifi. Procedette condensando il vapore atmosferico col mezzo del freddo, entro il dormitorio stesso ove i soldati riposavano da sette ore, e contemporaneamente esplorando l'aria libera della campagna nell'alto del Forte.

Nell'acqua condensata nel dormitorio trovò, due ore dopo, osservata col microscopio, un numero notevole di corpi diafani e sferici, ovoidi e cilindrici, regolari ed irregolari; i cilindrici aventi 0,001 a 0,002 di millim. di larghezza, e 0,003 di millimetri di lunghezza; gli ovoidi e gli sferici di 0,0015 a 0,0020 di millim. di diametro. Sei ore dopo i corpi diafani erano più numerosi, ed a migliaja entro una gocciola del liquido, in cui agitavansi anche de' bacterii (*bacterium termo* e *punctum*) e vibrioni si dimenavano con moto ondulatorio: vi riscontrò inoltre in grandissimo numero la monade ovoide strozzata dell'Ehrenberg. Dopo 24 ore moltissimi i bacterii (*termo*), quali isolati, quali uniti a 10, a 20, fino a 100; varii i *b. catenula* ed i *b. punctum*; molti vibrioni (*vibrio bacillus*); finalmente monadi e spore ovoidi, essendo diminuiti i corpi diafani.

Altra esperienza, fatta in una casamatta in cui stavano 17 soldati, diede risultati conformi, tranne che i microfiti e microzoarii erano meno numerosi. Nell'acqua condensata all'aria libera, sul Forte, non vide che pochi bacterii (*termo*) apparire dopo 48 ore, piccolissimi vibrioni e spore, ma senza monadi ovoidi.

Volendo poi conoscere d'onde si sviluppassero quegli esseri microscopici, esaminò la sozzura che si forma sulla cute mediante il sudore ed il pulviscolo atmosferico e quello dei panni, e ve ne scoperse miriadi; ed in numero anche più stragrande in certe parti del corpo di uomini e donne non abituate a pulitezza, come nella regione ano-perineale, nell'inguino-scrotale, nell'inguino-vulvare, ai piedi e sotto le ascelle. Trovò spore nella materia aderente sul davanti del petto, sull'epigastrio e nella regione lombare e dorsale, ma veruno infusorio (eccezione che il Lemaire attribuisce alla forte acidità di essa); bacterii e vibrioni nella materia pultacea che aderisce ai denti e nei residui di alimenti che vi annidano; nella carie, nelle gengive irritate ed in cattivo stato vide monadi in gran numero e spirilli (*spirillum volutans*). Nel fiato pure, che attraversò la bocca ammalata, scoperse corpi riproduttori di questi microzoarii, e qualche infusorio già sviluppato; ma non ne scorse più quando la bocca fu previamente sciacquata con acqua contenente il 4 per 100 di acido tartarico, e poi acqua pura, dacchè l'acidità abbastanza palese fa morire quegli esseri microscopici.

Il Polli con nuove osservazioni sempre più dimostrò la malefica influenza dell'aria confinata; notò che fa vomitare gli animali indotti a respirarla per lungo tempo, che li rende ammalati con sintomi tifoidei, i quali durano più giorni, anche dopo d'averli posti all'aria libera, e che lasciativi morire, mostrano maggiore proclività alla putrefazione, di quello che si vegga nei cadaveri di simili animali uccisi nei modi ordinarii e messi in loro confronto.

Avendo poi una sera di grande concorso raccolta la parte condensabile dell'aria del teatro della Scala, valendosi dell'apparecchio del Moscati, collocato sopra all'apertura circolare, che nella vôlta corrisponde alla grande lumiera centrale, n'ebbe un liquido dell'odore di tanfo, limpido nei primi giorni, che poi si rese torbidiccio e di puzzo nauseante, e che, mescolato con soluzione di glucosio (1 p. di questo e 4 p. di acqua), indi tenuto fra 20 e 24°, produsse una lenta fermentazione, con muffe verdi alla superficie.

Ma se l'aria dei luoghi, poco ventilati, in cui stanno agglomerate molte persone, sane o non certo in condizione d'infermità presente, porta seco principii nocevoli con germi di microfiti e di microzoarii

Digitized by

non può dirsi che ne vada priva anche l'aria libera, in ispecie quella che circola per le contrade delle città e di altri siti abitati dall'uomo e dagli animali. Agnus Smith fino dal 1846 fece conoscere di avervi trovati polviscoli organici sospesi; e nel 1868 confermò le osservazioni annunziate diciott'anni in precedenza. Per raccogliere il polviscolo organico indusse l'aria a gorgogliare in acqua pura, per lungo tempo; l'acqua, trattenendo le materie volitanti nell'aria, formò un sedimento, che Dancer esaminò col microscopio, contandovi in una sola goccia non meno di 250,000 spore, d'onde 37 milioni per le 150 goccie di cui risultava il totale del liquido sedimentoso.

Considerando che l'acqua sottrae facilmente il polviscolo dall'aria, lo Smith sospettò che anche la pioggia adempisse al medesimo ufficio, e trovò infatti grandissime differenze, per le materie organiche, tra la pioggia caduta in un luogo e quella caduta in altro. Allorchè l'aria fu purgata dalle prime pioggie, in appresso la sostanza organica più non si riscontra.

Tyndall posteriormente dimostrò l'esistenza della materia organica nell'aria; essendosi provato ad assorbirne il polviscolo, facendola feltrare attraverso pezzetti di vetro bagnati di acido solforico, e la pomice imbevuta di potassa caustica, non conseguì l'effetto sperato; per riuscirvi dovette valersi di una temperatura elevata, capace di distruggere gli organismi. Quando l'aria passò troppo rapidamente attraverso la fiamma, in allora apparve nel tubo dell'esperienza una nube azzurra finissima, indizio, in questo caso, di particelle di carbone rimastevi nuotanti, per la incompiuta combustione. Statuendo il confronto tra l'aria degli appartamenti e quella della campagna, la prima ne apparve satura; la seconda assai meno carica, senza mai esserne priva affatto. Per chiarire il quesito, che avvenga del polviscolo aereo quando si respira, egli sperimentò l'aria spinta fuori dai polmoni dopo averla aspirata, e verificò che il fiato, spoglio dell'umidità, da prima mostra di contenere una certa quantità di particelle sospese, ma ne è privo affatto nelle ultime parti dell'espirazione. Dunque, ne conclude il Tyndall, i polmoni assorbono le materie organiche, ed anche le inorganiche diffuse per l'atmosfera, e con esse i germi di pianticelle e di animalcoli, i quali possono operare come sorgenti di malattie.

A certificarsi se il cotone cardato sia valevole a purgarne l'aria, l'aspirò tenendo contro la bocca e le narici una manata di esso cotone, e indi respirò per lunga canna di vetro, disposta per vedervi i corpuscoli se ve ne siano, e in questo caso non gli si fecero manifesti neppure nel principio dell'aspirazione, in opposto di quanto si accennò per l'esperienza antecedente. Dunque il cotone serve di feltro purificatore, e serve anche la seta (sebbene con minore efficacia), avendosi riconosciuto che una pezzuola di seta contro la bocca produce il detto effetto.

Essendo gli organi respiratorii una specie di ricettacolo, entro cui vanno ad annidarsi i polviscoli atmosferici, nulla è di più sicuro, sgraziatamente, che, qualora tra quelli assorbiti se ne riscontrino d'infeziosi, essi non abbiano da svilupparsi, propagarsi, diffondersi nell'economia interna dell'animale, e darvi nascimento al morbo di cui sono i primi generatori, qualora non vi faccia ostacolo la costituzione dell'individuo, o non se ne sia impedito lo sviluppo da cure preventive con rimedii opportuni, o non se ne spenga la propagazione. Hannon ebbe a provare sopra se stesso fino dal 1843 come le spore delle alghe microscopiche di acqua dolce, quali si spandono per l'aria nel tempo della loro fruttificazione, gli apportassero la febbre intermittente; della qual cosa lo aveva avvertito il prof. Morren, asseverandogli che egli se l'era presa ogni qual volta avea studiato troppo da vicino le muffe.

Tale osservazione dell'Hannon ci conduce a cercere quali siano le cognizioni che si hanno sul proposito della diffusione di malattie per opera di germi viventi, e che l'aria reca con sè e diffonde.

Gratiolet e Lemaire fecero condensare sulle pareti di un vaso pieno di ghiaccio i vapori miasmatici che nella Sologna s'inalzano dalle paludi di Tremblevif, spargendo le febbri intermittenti all'intorno per otto o dieci chilometri; ed esaminando col microscopio il liquido raccolto, vi videro sporule, da cui furono originati infusorii che taluno giudicò crittogame, altri esseri animali.

Salisbury osservò eziandio corpuscoli nei vapori condensati delle vicinanze di Lancaster nell'Ohio, luogo ove acque stagnanti coprono un terreno di alluvione ed avventano principii infetti nell'aria; i quali corpuscoli si componevano d'una celluletta longitudinale, somigliante ad alghe microscopiche, con nucleolo contenuto entro viluppo cellulare, infrapponendosi uno spazio comparativamente molto largo tra il nucleo e il viluppo. Ne scoprì eziandio nella saliva degli abitanti, che sono pallidi, smunti, fievoli, travagliati da febbri di periodo e da cachessia paludosa. Per accertarsi che i produttori della febbre esalassero dalla palude, empì una cassetta di quella terra e la trasportò in sito montuoso di aere saluberrimo, e ne pose ad una finestra che dava luce ad una camera del secondo piano. Sulle pareti dei vasi sospesivi al di sopra, nel giorno seguente, apparvero i corpuscoli, e due giovani dimoranti nella camera furono presi da febbre intermittente.

Più umano, il Kuchenmeister istituì le sue prove su montoni, per dimostrare che dalla eruzione vaiuolosa si spiccano germi miasmatici, trasportabili dall'aria. A quest'effetto fece respirare dagli animali l'aria che era feltrata pel tessuto di una camicia che

aveva indossata un vaiuoloso, in cui le pustole erano già ombilicate, e dopo nove giorni apparvero vaiuoli sulla pelle glabra della faccia interna delle coscie.

Pouchet intraprese varie indagini sull'aria espirata da bambini ammalati di tosse asinina e convulsiva, in ciascuno dei quali erasi fatta l'ulcerazione sottolinguale. Quell'aria, raccolta debitamente, si mostrò ricca di un numero sterminato d'infusorii, identici per tutti i casi, tra cui il *monas termo* ed il *bacterium termo*, con altri in numero minore, come il *monas punctum* ed il *bodo punctum*, annoverati comunemente dai micrografi fra i bacterii, *bacterium bacillus* (vol. II, pag. 504).

L'aria può caricarsi di bacterii dalla semplice vaporazione dell'acqua che ne contenga, per quanto tale evaporazione si faccia regolare, e senza essere lambita più o meno rapidamente dalle correnti atmosferiche. E di fatto il Cohn ebbe ad osservare che ponendo acqua con bacterii, versandone per l'altezza di qualche centimetro in bicchiere, sovrapponendovi una lastra di vetro in modo da chiuderne la bocca, scaldando a 25°, tenendo raffreddata la lastra esternamente con etere, sulla faccia che guarda il liquido si raccoglie vapore acqueo condensato in forma di rugiada, la quale, esaminata col microscopio, mostra di contenere un numero stragrande di microbacterii della forma sferoide ed anche della cilindrica. Adunque, conclude il Cohn, questi sono i germi dei bacterii che sono sollevati nell'aria dalla evaporazione dei liquidi e dei corpi putrescenti, che si aspirano e si depongono nei polmoni, e sono diffusi mediante le pioggie. Hanno vitalità straordinaria che resiste a qualsivoglia lungo soggiorno che facciano nell'atmosfera, si nutrono delle sostanze albuminoidi, e sono (continua il Cohn) gli unici organismi che ne producono la putrefazione. Altri esseri microscopici, per esempio le muffe e gl'infusorii, invadono gli albuminoidi, v'inducono scomposizioni speciali, non peranco bene studiate, ma non la vera putrefazione. Per conseguenza distingue i bacterii col nome di *saprogeni* o generatori della putrefazione, dai *saprofiti* (piante che si nutrono di sostanza putrida e sono le muffe), e dai *saprozoi*, od animali che si nutrono pure della sostanza putrida.

Ma i bacterii, come si accennò delle spore, sono produttori di malattie? Intorno a tale quesito dissentono i fisiologi: Jaillard e Leplat lo negano, Davaine, Signon, Tigri e Polli lo affermano. I primi introdussero per iniezione o per la giugolare o nel tessuto cellulare liquidi diversi contenenti miriadi di bacterii, e non videro susseguirne malattie; gli altri riuscirono a contrario effetto quando si valsero di sangue con bacterii estratto da un animale infermo di morbo infezioso. Jaillard e Leplat opinarono che gli effetti morbifici di quel sangue non derivassero tanto dagli esseri microscopici contenutivi, quanto da qualche principio di decomposizione; ma il Polli, tra gli altri, loro oppose il risultato di esperienze da lui eseguite con sangue putrefatto da un pezzo e privo di bacterii, e sangue putrefatto da poco e riccamente bacterioso, dalle quali gli fu provato che il primo non ingenerava che lievi disturbi nello stato normale dell'animale sperimentato, mentre il secondo sempre vi suscitava una malattia accompagnata da gastro-enterite, da dissenteria e da emorragia, osservandosi inoltre nel sangue ammalato, e più presto che nel sano (dopo l'estrazione), la esistenza o la comparsa di bacterii e vibrioni.

Comunque sia, e considerando pure la questione indisciolta, e supponendo che i bacterii non tornino malefici, devesi tuttavolta avvertire com'essi non appaiano mai soli nei liquidi organici in atto di fermentazione putrida o no; che le sostanze putrescenti racchiudono principii capaci di provocare morbi gravi e mortali, diffusibili; che però è indispensabile di correggere e purgare le arie e le acque infette, impedire il successivo infracidare delle materie putrescibili, spegnendone il moto di scomposizione, e con esso i germi, che vi si annidano e svolgono e sprigionano, di esseri tenuissimi o di particole, invisibili talvolta fino per mezzo dei microscopii ordinarii, aventi la trista efficacia di arrecare infermità ad intere popolazioni e mieterne le vite.

Tra le sorgenti principali dei germi mentovati sono da annoverare particolarmente i siti palustri, vere scaturigini di miasmi micidiali. Ivi la rugiada è perversa sempre, nella stagione estiva, tanto che gli abitanti sono costretti di non uscire nel mattino che a sole progredito di qualche ora, e di rifugiarsi nelle loro case prima del tramonto. I vapori acquei, condensati nella notte, e che cominciano a vaporare al sorgere del giorno, trasportano in alto i principii dell'infezione, e li spargono per lo strato in cui si respira; e quelli che si ricondensano verso la sera, riprecipitano gli esalati, che perciò, respirandoli in copia maggiore, s'introducono nei polmoni e vi pigliano stanza.

Il pensiero di condensare la rugiada con mezzi artificiali non è moderno, e si ha l'apparecchio del Moscati, che si usa a tal uopo anche al presente (*vedi* MOSCATI [APPARECCHIO DEL]).

Il Bechi nel 1859 e 1860 se ne valeva per condensare l'aria delle maremme toscane, nelle notti estive e calde, e ne otteneva un liquido limpido, chiaro, inodoro e di lieve odore pantanoso, e che svaporando lasciava un residuo simile a vernice, di colore giallo sudicio, che scaldato mandava odore di empireuma vegetale, con residuo di carbone. Trattata la rugiada con nitrato d'argento, prendeva alla luce diretta o riflessa un bel rosso di rubino, più o meno intenso. N'ebbe indizii di ammoniaca e, distillando il residuo a secco, traccie di acido formico

e di acido acetico. La paragonò insomma all'uomo, e riuscì ad ottenerla artificialmente dall'evaporazione del terreno paludoso, che pose entro un ampio vaso di vetro.

Le paludi Pontine, di Maccarese e d'Ostia sono di trista nominanza per le pessime esalazioni onde vi ammorbano l'aria. Il prof. Pietro Balestra di Roma volle esaminare col microscopio quelle acque, e la rugiada condensata da quell'atmosfera, e nelle prime vi riscontrò una quantità straordinaria d'infusorii di specie differenti, secondo la derivazione dell'acqua (*bursariani*, *tricodiani*, *vorticelliani*), ed inoltre un microfite granulato, un'alga, di forma speciale e costante, più copiosa secondo il grado maggiore di corruzione, e somigliante alquanto al *coccus peruvianus*; mista con moltissime spore di $^1/_{1000}$ di mill. di diametro, ovoidi, gialle, verdognole, trasparenti, con sporangie o vescicole in cui le spore sono contenute, del diametro di $^5/_{500}$ a $^1/_{500}$ di millim., di forme loro speciali. L'alga nuota alla superficie dell'acqua, somiglia a macchia d'olio, ed è iridescente; ai raggi solari, in mezzo a corpi organici in decomposizione, vegeta svolgendo bolle gasose; ingrandita cade al fondo, non più cresce, e si altera in qualche giorno, mentre le sue spore si conservano a lungo.

Condensato il vapore acqueo dell'aria paludosa, apparve di reazione lievemente acida, un po' opalina per fiocchetti sospesi, di odore non putrido, pienissima di un numero strabocchevole di spore e sporangie, che poi vi cadono al fondo associate a sostanza vischiosa, senza infusorii, neppure dopo esposta al sole per alcuni giorni. Facendo gorgogliare l'aria per acqua distillata, questa si empì di spore; condensando il vapore che esalava dall'acqua paludosa contenuta in recipiente di vetro, la rugiada raccolta appariva ricca di spore e sporangie.

Sperimentata la rugiada e l'acqua palustre sugli animali, non ne venne effetto sensibile, perchè vi resistono, come è provato dai bufali che vivono sanissimi in quei luoghi. Ma rispetto all'uomo non è lo stesso; gli abitanti soffrono febbri intermittenti, e l'autore, durante le sue sperienze, le contrasse per due volte, per avere semplicemente respirata l'aria contenente le spore.

Antonio Selmi, professore a Mantova, istituì indagini somiglianti sull'aria morbifera che predomina nella stagione estiva nelle bassure che circondano la città, e pubblicò i risultati delle sue indagini in due volumetti che furono molto lodati. Volendo riferire un sunto di qualche estensione di tali indagini, ci volgemmo all'autore, che ce lo comunicò quale ora riportiamo.

« Durante l'anno 1868, avendo l'Accademia Virgiliana di Mantova proposto un premio per chi suggerisse un mezzo a difendersi dalla infezione miasmatica, credetti opportuno di studiare quali fossero le cagioni di tale infezione. Col mezzo dell'igroeudiometro ottenni rugiada, la quale mista allo zucchero candito mi diede effetti di fermentazione lattica, e mostrò di reagire sulla chinina in maniera da togliere alla medesima la proprietà di mostrarsi fluorescente; effetto che osservai pure sulla supposta chinoidina animale scoperta dal Bence Jones in parecchi liquidi animali. Comunicando tali mie osservazioni al Congresso medico internazionale di Firenze, fui lieto di vederle accolte con segni non indifferenti di simpatia, e m'invogliai perciò a meglio addentrarmi in tali indagini.

« A tal uopo, oltre al valermi del metodo del Moscati per condensare la rugiada, feci passare l'aria attraverso ad un tubo ripieno di fiocchi di amianto, prima calcinato ad incandescenza. E nell'uo caso e nell'altro, aggiungendo zucchero candito alla rugiada, stemperando l'amianto nello zucchero sciolto nell'acqua stillata, vidi costantemente formarsi nelle parti superficiali e prossime alle pareti una pellicola bianca, ed in alcuni punti giallo-verdastra. Osservandone al microscopio una quantità piccolissima, si mostrò composta di una specie di alga di color giallo-verdognola, simile alle nodularie, così descritte dallo Chevalier nella sua Opera *Lutetiæ Flora generalis: Nodularia incurvata, fusco-viridis, in statu sicco fuscata, filamentis fasciculatis simplicibus incurvatis, articulis ovatis.*

« Constava di filamenti della larghezza di un ducentesimo di millimetro, a nodi che rispondono a due terzi della loro lunghezza e serrati ed uniti fra loro alle estremità, che sono regolarmente ricurve, come due emisfere, distanti fra loro due centesimi di millimetro, ed a linee parallele per l'interstizio che passa fra le due emisfere.

« Durante la formazione dell'alga, il liquido zuccherino trasformossi in un acido particolare, di odore cadaverico, e che ha qualche rassomiglianza con quello che emana dal sudore dei piedi. I germi o le spore di quest'alga sono di una vitalità grandissima, e resistono all'azione degli alcali caustici allungati e della barita; solamente, per l'azione di quest'ultima, dal verde passano ad un bel rosso granato.

« Tali germi posseggono la proprietà di svilupparsi anche nell'interno dell'organismo, e si trovano poi nei liquidi escrementizii già nello stato di pianta; ma solamente mancano del color verde, che assumono lasciandoli esposti al sole. Esaminando l'orina ed il sudore degli ammalati di febbre intermittente, si osservano le pianticelle solamente nei prodotti orinarii e sudorifici del periodo terzo dell'accesso febbrile, passati cioè il parossisma del freddo e quello del caldo.

« La quantità di germi che esiste nell'aria è, a

dir vero, innumerabile. Alcune esperienze mi indurrebbero a credere che nel lasso di dieci ore n'entrassero per le nostre vie respiratorie non meno di 37,000,000. Però non è da credere che tali spore agiscano sull'organismo come un veleno, ad esempio l'arsenico o la stricnina; giacchè, per quanto ne sia grande il numero, al termine della stagione l'abitante de' paesi palustri non potrebbe averne respirato altro che un volume piccolissimo. La misura del diametro di queste spore corrisponde a circa $^1/_{10000}$ di millimetro, talchè per coprirne l'area di un millimetro ce ne vorrebbero 25,000, e per averne la stessa misura cubica se ne esigerebbero 625,000,000. Anche supponendo che le spore abbiano un peso superiore nella densità a quello dell'acqua, in maniera da essere rappresentato con 1,5, un millimetro cubico delle medesime non supererebbe un milligramma e mezzo, talchè in tutto il tempo che corre la stagione febbrifera se ne ingoierebbero gr. 3,15.

« Accennerò anche ad un nuovo fatto da me osservato nel decorrere dell'anno passato, ed ultimamente comunicato al Regio Istituto di scienze e lettere in Milano, che riguarda l'alga mentovata: Durante la primavera, la stagione estiva e l'autunnale, in Mantova ebbe il predominio la infezione vaiuolosa, che mietè parecchie vittime. È opinione dei medici più distinti che, mentre una malattia epidemica infierisce, un'altra non possa prendere il predominio. Avendo nel maggio dell'anno passato ripresi i miei studii sul miasma palustre, vidi nei primi giorni comparire diffatto l'alga, ma assai scolorita ed esile. Abbandonandola a se medesima, venne meno e diede luogo invece, e prese il predominio una nuova forma di microfito, costituita da tanti otricoli foggiati ad ovulo, col contorno ben definito e più scuro, e che portava al centro un punto oscuro come un ombelico. Nello stesso tempo vedevasi chiaramente che attorniava i filamenti dell'alga, e scorgevasi vivere a spese dell'organismo di essa, che in breve tempo veniva meno e periva. Durante quel tempo l'infezione vaiuolosa infieriva, e non manifestossi che qualche raro caso di intermittente.

« Non posso terminare questo cenno senza dire qualche cosa di un'azione speciale che possiede l'alga sulla chinina. Mescendo rugiada carica di spore col lattato di chinina, sembra a prima vista che quelle muoiano; ma abbandonando a se medesima la soluzione per qualche tempo, l'alga cresce anche nella chinina, e può dare frutti, quantunque assai più esile e malaticcia di quel che si mostri nelle soluzioni zuccherine.

« Ciò spiegherebbe il perchè coloro che sono presi dalle febbri in regioni paludose siano costretti a curarsi colla chinina pur dopo avere abbandonati que' paesi, ed a proseguire la cura sino a che siano espulse le spore che danno origine alla pianticella nell'interno dell'organismo. E darebbe anche la ragione per la quale oggi alla cura dei chinacei debbasi aggiungere quella dei diuretici e dei sudoriferi.

« La chinina pertanto non sarebbe un febbrifugo, nel senso vero della parola, ma un preservativo dalle febbri, la qual cosa verrebbe eziandio confermata dal fatto, che i soldati di guarnigione a Mantova, costretti a guardare di notte gli spalti della città e dei fortilizii, ora non cadono che assai più di rado sotto all'influenza del miasma, dacchè il cav. Tunisi, medico militare, li costrinse prima della guardia a far uso di un liquido alcolico, nel quale stanno sciolti alcuni centigrammi di solfato di chinina ».

Quali sono i mezzi più acconci per la disinfezione, proposti e praticati a norma dei moderni suggerimenti della scienza.

Passate in rassegna le osservazioni più giustamente credibili dei varii sperimentatori sulle cagioni onde l'aria e l'acqua divengono infette, e veduto come molto probabilmente ciò succeda per l'esistenza in esse di esseri microscopici, e dei loro germi, quali di natura vegetale e quali di natura animale, verremo ora a trattare dei mezzi più efficaci per distruggerli ed impedirne la propagazione.

Già notammo sino dal principio che si sogliono distinguere le materie che rendono pericolosa la respirazione di certe arie, in due classi, in quella cioè delle *fetide* e puzzolenti, le quali, se arrecano qualche nocumento alla salute, non possono dirsi generatrici di miasmi, e nell'altra delle *infezione*, le quali, inodore, e perciò indiscernibili dall'olfato anche il più squisito, sono poi fornite di alta virtù malefica, d'onde le febbri periodiche, le tifoidee, le malattie pestilenti, ecc. Fatta tale distinzione, ne seguita necessariamente il triplice ordine dei processi di purgazione: 1° quello in cui si usano i *defetoranti* (cloro, bromo, acido nitroso, ecc.); 2° quello in cui si adoperano i *varii disinfettanti* (acido fenico, creosoto, fumi empireumatici) che hanno virtù di uccidere i germi e gli esseri microscopici morbigeni; 3° quello in cui si pongono in azione quei mezzi che agiscono defetorando e disinfettando ad un tempo, come si crede dell'ozono. Tanto circa ai defetoranti quanto rispetto ai disinfettanti per l'aria, i liquidi ed i solidi in via di corruzione o corruttibili, recammo le opinioni, i pareri, le esperienze e le classificazioni dell'Hoffmann, dell'Harris, del Robertson, del Borsarelli, del Guerri e Fasoli e di altri; non tacendo le contraddizioni che si riscontrano intorno all'efficacia antisettica di taluno dei disinfettanti, che sappiamo lodati da parecchi, e che al cro-

giuolo dell'esperienza si dimostrarono o inerti, o poco attivi. Ciò premesso, qui reputiamo utile di ritornare sul detto argomento, riportando le cose annunciate e le conclusioni prese all'Accademia delle scienze di Parigi nell'anno 1870, non senza avvertire che si diede per nuovo il già conosciuto, come dimostreremo; dopo di che verremo esponendo quali siano le maniere più consigliate per la defetorazione e la disinfezione nei casi più consueti della pratica antisettica.

Il Faye lesse alla detta Accademia una sua *memoria*, nella quale, dopo aver premesso che oramai si devono nelle emanazioni insalubri, derivanti da sostanze organiche in decomposizione, discernere i gas puzzolenti dai principii infeziosi, insistette sulla preferenza da concedersi ai composti fenici più che al cloro per le disinfezioni, applicandoli eziandio alle piaghe purulenti. Dumas sorse in allora ad avvertire che già l'uso dell'acido fenico, come preservativo contro il contagio, era in uso presso l'Amministrazione delle pompe funebri, da cinque o sei anni, in tutti i casi di malattie epidemiche, come il colera, il vaiuolo, ecc.; aggiungendo che l'assistenza pubblica faceva l'ugual cosa per gli ospedali, avendo il ministro per l'interno raccomandatone l'adoperamento generale in qualsivoglia morbo creduto contagioso. Il cloro od ipoclorito di calce non è pertanto lasciato in disparte, dacchè se ne giovano per defetorare il pavimento, l'aria, i liquidi resi puzzolenti, notando che mentre il cloro decompone i gas idrogenati nell'aria, l'acido fenico adempie ad un ufficio duplice, quello cioè di combinarsi cogli albuminoidi in decomposizione, unendosi loro al modo onde una materia conciante colla gelatina, ed impedendone il successivo decomporsi; e l'altro di uccidere i germi, siano vegetali che animali. Pertanto egli conchiuse raccomandando nella disinfezione gli ipocloriti e l'acido fenico contemporaneamente, ad ottenere i due scopi di defetorare e di disinfettare, e con ciò sanificando di nuovo l'aria.

Il Chevreul, interloquendo nella stessa discussione, non ammise la sola efficacia defetorante del cloro (e forse ebbe ragione), ma la volle più estesa, cioè capace anche parzialmente di disinfettare, per la forza decomponente sulle materie organiche, fra le quali possono essere miasmi, virus, ecc.; dacchè, come ebbe a notare, intervenendo il cloro colle qualità di un potente ossigenante, deve operare a somiglianza dell'acqua ossigenata ed, aggiungasi pure, dell'ozono.

Il Polli già da tempo aveva accennato alla differenza capitale tra defetoranti e disinfettanti, e se la memoria non c'inganna, il primo a farne parola fu il Robiquet, per cui il Dumas ragionevolmente potè osservare al Faye, che la distinzione da lui fatta era già nota, e non troppo recente. Per conseguenza, attenendosi ad essa, chiara apparisce la necessità di usare ambedue i generi delle sostanze sì a togliere il fetore, che ad uccidere i germi, e fare ostacolo al successivo sviluppo della corruzione; onde, partendo da ciò, verremo esponendo i modi più seguiti e consigliati per la disinfezione dell'aria; per quella delle acque, pei pannilini, utensili e cadaveri; per le feci e cloache, per gli ospedali civili e pei militari in tempo di guerra, aggiungendo in ultimo le indicazioni di alcuni dati pratici pel tempo d'infezione colerosa.

Disinfezione dell'aria. — Togliere i principii malefici dall'aria dei luoghi aperti, ossia dell'atmosfera libera, è cosa di tale e tanta difficoltà da non potersi eseguire con mezzi suggeriti dalla chimica, come si può operare in camere o sale abitate; l'unico modo per riuscire a sanificare l'ambiente respiratorio generale consiste nei lavori di colmata delle paludi, scolo delle acque, impedimento alla promiscuità delle acque salse colle dolci, piantamenti estesi d'alberi, coltura del terreno coi cereali, erbe da foraggio, ecc.; insomma, togliere la sorgente dell'infezione che risiede negli stagni, moltiplicare gli agenti di ozonizzazione in grande che sono i vegetabili.

Per la disinfezione dell'aria libera, il Figuier si fece domanda, se l'aroma dei fiori non fosse da reputarsi di grande efficacia, congetturandolo da ciò, che nell'Oriente e nei paesi caldi, ove per l'incuria pubblica e privata non si attende alla pulitezza, e però non si cerca di estinguere i fomiti d'infezione, si usano ad un tempo gli aromi in grande abbondanza, i quali forse agiscono come micidiali dei germi miasmatici.

Altri, ammettendone la virtù antisettica, supposero che derivi dalla facoltà ozonizzante che gli olii volatili posseggono rispetto all'ossigeno atmosferico; ed il prof. Mantegazza, volendo chiarire l'argomento, istituì parecchie esperienze, di cui ecco i resultati più importanti:

1° Le essenze di menta, trementina, garofani, lavanda, bergamotto, anici, noce moscata, caieput, timo, palmarosa, lauroceraso, provocano, col concorso della luce, abbondantemente, la conversione dell'ossigeno aereo in ozono; in copia perfino maggiore di quanto si ottenga col fosforo, coll'elettrico, col permanganato di potassa, onde la loro ossidazione è un mezzo comodo di ozonizzazione, dacchè ne producono ed hanno azione durevole.

2° Per lo più riescono ozonizzanti coll'influsso della luce diretta; più lenti a luce diffusa; inerti nell'oscurità. In qualche caso, un'essenza che acquistò la virtù ozonigenica dall'influsso della luce diretta, la conserva eziandio tenuta nelle tenebre.

3° Un recipiente profumato, dopo più lavacri coll'alcole, può talvolta continuare ad ozonizzare l'aria, per le esalazioni che emana da quel velo sottilissimo dell'essenza rimastagli aderente alle pareti.

4° Le essenze di maggior forza ozonogenica sono quelle di lauroceraso, palmorosa, garofani, lavanda, menta, ginepro, limoni, finocchi, bergamotto; meno attive apparvero quelle di anice, noce moscata, cajeput e timo. Avvertasi che si sperimentò con essenze del commercio, e per conseguenza di non certa purezza.

5° La canfora è meno ozonizzante delle essenze mentovate; l'acqua di Colonia, l'acqua di miele ed altre tinture aromatiche e profumi ozonizzano come fanno le essenze, concorrendovi la luce diretta.

6° I fiori di narciso, giacinto, muscari, reseda, eliotropio, alisso, convallaria, ecc. svolgono l'ozono in vasi chiusi; i fiori inodorosi non ne svolgono punto; i poco odorosi, poco.

7° L'aria profumata e ozonizzata, passando per tubi stretti, non dà contrassegno di contenere l'ozono; uscita appena dai tubi e nel diffondersi fino ad un certo limite, lo fa manifesto.

8° A cielo aperto le cartoline ozonometriche, collocate tra cespugli fioriti o nelle corolle, possono non renderlo palese, quand'anche vi si trovi presente.

Quanto al sottrarre i principii malefici nelle arie confinate, ed in quella uscente dalle infermerie, particolarmente nei tempi d'infezione, furono suggeriti mezzi meccanici, e mezzi fisici e chimici; i primi consistenti in una regolare e continua ventilazione, per modo che l'aria si rinnovi nel locale, e così nel suo mutarsi continuato porti seco gli effluvii perniciosi che si sviluppano dal respiro degli ammalati e dalle loro secrezioni. Ma la semplice ventilazione, se può bastare nelle condizioni ordinarie di salute pubblica, non sarebbe sufficiente quando predomina qualche malattia diffusibile ed appiccaticcia; in allora torna indispensabile che si tragga partito dall'azione purificatrice dei defetoranti e dei disinfettanti.

L'aria che scaturisce dalle infermerie degli ospedali, come fu osservato sperimentalmente, trascina seco principii organici, i quali si spargono per l'atmosfera esterna e si diffondono per le contrade circostanti della città. Ne consegue che può riuscire malefica, almeno per gli abitanti del vicinato, e che però si pensasse a purificarla nell'atto medesimo del suo travasarsi al di là dello spedale. Furono immaginati dei mezzi di distruzione capaci di scomporre assolutamente le particelle organiche, fra cui la fiamma diretta, colla quale l'aria uscente dovesse mescolarsi e rimanerne come arroventata; e con tale disposizione del camino che giovasse ad un tempo come calorifero del locale, e come eccitatore continuo della corrente aerea per l'ambiente. Woestyn propose a tal uopo di applicare, tanto per gli spedali, quanto per le case private, alcune disposizioni adatte, colle quali l'aria fosse portata ad un alto grado di temperatura, tanto nell'entrare quanto nell'uscire nei tempi d'infezione atmosferica, sia con fiamme di camini, sia con apparecchi distributori del gas illuminante, costringendo l'afflusso aereo ad attraversare un fornello con grata composta di anelli concentrici, con fori laterali, e distanti a sufficienza perchè si operi la mescolanza dell'aria colla fiamma, ed in cambio di grata metallica valersi di un feltro di amianto, non compatto, per cui la corrente aerea potesse permeare colla necessaria agevolezza.

Posteriormente Woestyn suggerì eziandio un altro espediente, cioè quello d'introdurre l'aria, non a grandi afflussi, sibbene per sottili zampilli, moltiplicatissimi, in guisa che rendendo la ventilazione più perfetta, si conseguisse anche più sicura la purificazione; reputando che non occorra un soverchio rinnovamento, e parendogli bastante una mutazione più moderata dell'aria ambiente di quello che vorrebbero i calcoli consueti degli igienisti.

Piarron consigliò un'altra maniera di procedere, considerando che quella di Woestyn conduce ad un dispendio al grande da non potersi sostenere dalle amministrazioni. Egli vorrebbe che l'aria fosse intromessa per via di macchine comprimenti, e fatta entrare satura fino ad un certo punto di acqua tenente in soluzione qualche sostanza antisettica, come acido fenico, creosoto, cloro, iodio, ecc. L'aria così polverizzata e pregna di vapore acqueo e di vapore disinfettante, si diffonderebbe nell'ambiente, il vapore acqueo condensandosi precipiterebbe con sè il polviscolo atmosferico, e il vapore disinfettante ne distruggerebbe i germi organici ed i gas puzzolenti.

Stenhouse da parecchi anni tentò di applicare feltri di materia carbonosa per la disinfezione dell'aria che s'introduce nelle infermerie, ed anche per quella che n'esce, traendo partito della nota proprietà del carbone di assorbire e fissare le particelle organiche ed i gas mefitici, e se n'ebbe de' buoni effetti. Le piastre filtranti, dopo aver servito per qualche tempo, devono essere ravvivate col mezzo di una calcinazione chiusa, acciò rimangano distrutte le materie assorbite, senza che penetri l'aria ad abbruciare il carbone (*vedi* CARBONE, vol. III, p. 732). Ma questo processo non potendosi applicare in grande, allorchè occorra di mantenere in circolazione una massa d'aria ragguardevole, si cercò di modificarne l'uso, facendo respirare gli ammalati e gli infermieri per una specie di maschera contenente del carbone, mezzo che manifestamente non è senza troppi incomodi e fastidii.

Altri consigliarono di concedere l'ingresso all'aria per feltri di bombace ad ovatta, essendo noto che le fibre del cotone posseggono la singolare facoltà di attirare e tenere fissi i germi organizzati nuotanti nell'atmosfera, e però spore dei microfiti, e gli organismi evolutivi dei microzoarii. Altri credettero più pratico e non meno efficace che l'aria nell'entrare fosse condotta a mescolarsi con soluzione di

Digitized by Google

permanganato di potassa, od a lambire corpi che fossero impregnati di un tale composto. Drivet diede la preferenza a piastre metalliche porose, di ferro, di rame o di zinco, bagnate di un ipoclorito o di acido fenico; finalmente Moyret reputò più economico l'uso del percloruro di ferro, in cui l'aria avesse a spogliarsi dei principii infetti e puzzolenti, e che potrebbesi ottenere a basso prezzo dalle fabbriche di soda artificiale.

Esposti i diversi espedienti per la purificazione dell'aria, colla rinnovazione frequente d'essa, o sola, dopo avere soggiacinto ad un'azione depurante, od accompagnata di effluvii purificatori, diremo delle varie sostanze gasose o volatili che si reputa più vantaggioso di frammescolarvi, per via di recipienti posti nel locale, e d'onde la materia disinfettante cada esalando a poco a poco e senza interruzione, o di apparecchi onde nell'aria stessa si faccia ingenerare detta materia.

Si usano a questo intendimento gl'ipocloriti alcalini, più del consueto quello di calce, steso su piatti, perchè decomposto dall'acido carbonico atmosferico tramandi incessantemente un'esalazione clorica, la quale propagandosi nell'ambiente, distrugga i gas fetenti ed intacchi, per quanto possa, le particelle organiche in istato di corruzione e fors'anche corpuscoli organizzati.

L'acido solforoso, sì replicatamente ed istantemente raccomandato dal Polli, oramai fu riconosciuto da tutti di grande efficacia. Il Baudrimont ne ottenne effetti notevoli, ed il Mortreux, comparandolo agli altri gas disinfettanti, non dubita di affermare, che nello stato gasoso si deve considerare come il più potente per estinguere i miasmi esistenti nell'aria. Circa al modo di sua diffusione, non sarebbe opportuno di prepararlo direttamente coll'acido solforico ed il carbone, o col solfo, e poscia intrometterlo, di mano in mano, nel locale; essendo più conveniente di farlo svolgere, conforme all'avviso del Polli, adagio adagio, da un solfito di basso prezzo su cui si vada versando un acido allungato, quali il solforico od il cloridrico.

L'acido iponitrico, od iponzotico che si denomini, è similmente un disinfettante gagliardo, e si usa a quest'uopo dagl'Inglesi con frequenza. Si decompone, per ottenerlo, l'acido nitrico o con un metallo, o con amido, per ritrarne un nitrato metallico od acido ossalico (prodotti utili e di facile smercio), e si fa diffondere il vapore rutilante, colla debita graduazione, nell'ambiente.

L'aria ozonizzata torna vantaggiosa quanto qualsivoglia altro gas ossidante e distruggente dei miasmi, come cloro ed acido iponitrico; e già il Barker tentò di farne l'applicazione, e con replicate esperienze il Polli ne dimostrò l'utilità. Per ottenerlo, lo Schönbein, come è noto, insegnò di tenere un bastone di fosforo, tuffato a metà nell'acqua, e farvi passare una corrente d'aria; senonchè tale processo non va scevro da inconvenienti, perchè devesi operare entro dati limiti di temperatura, cioè non al di sotto di 10° e non al di sopra di 30°, essendo inattivo nel primo caso, troppo attivo nel secondo; oltre che ne succede contemporaneamente la diffusione di vapore di fosforo, e di particole di acido fosforoso o fosforico. Il Polli, per ovviare agli sconci accennati, propose un altro mezzo di preparazione, il quale consiste nel decomporre lentamente un permanganato di poco prezzo, il potassico od il calcico, che forniscono ozono in abbondanza, qualora si usi l'acido solforico a decomporli. Dosando il permanganato, inaffiandolo a gradi coll'acido solforico, racchiudendo la mescolanza in bottigliette con tappo foracchiato, e distribuendolo per varii lati del locale chiuso, se ne avrebbe una lenta esalazione di ozono, il quale distruggerebbe, di mano in mano che si produce, i principii miasmatici nell'ambiente atmosferico.

« Se, soggiunge il Polli, l'applicazione di questo depurativo all'aria viziata riuscisse, tutte le esigenze della ventilazione che (soprattutto nella stagione vernale) sono indispensabili nei locali delle grandi adunanze, nelle scuole, nei teatri, nei dormitei, nelle caserme, ecc., tornerebbero semplificate, e si ridurrebbero al minimo, ossia quasi alla cifra del volume dell'aria che la fisiologia insegna occorrente in un dato periodo di tempo per la respirazione, e che si riduce da 10 a 12 metri cubi nelle 24 ore; mentre attualmente l'afa provata entrando nei locali di aria confinata e il tanfo che vi si sente, anche qualora si rinnovi in certe proporzioni, indussero Peclet e Leblanc dapprima, e più recentemente il generale Morin a stabilire cifre enormi di ventilazione, cioè quasi centinaia di volte maggiori dell'indicata, nel solo intento di trascinar via con attive aereazioni quel sepopnenma che in tenui proporzioni toglie all'aria la sua salubrità.

« L'odore dell'ozono è percettibile appena, e torna sempre meno disgustoso di quello del cloro, del bromo e dell'iodio, sebbene riesca più efficace.

« In una camera chiusa ed affollata si potrebbero sospendere cestellini ad altezze diverse, contenenti piccoli recipienti con entro il permanganato e l'acido solforico, in dosi determinate ed equivalenti, e delle quali si conosce la durata dell'azione; ed in cui si potrebbe far affluire l'acido, a poco a poco, sul permanganato, sostituendo poscia ai recipienti esauriti altri di fresca preparazione. Si potrebbe verificare la diffusione dell'ozono col sussidio delle carte ozonometriche, così che, replicando la prova nella camera, ora vuota, ora piena di persone, non riuscirebbe malagevole di trovare le proporzioni opportune, affine di non isciupar troppo degli ingredienti produttori dell'ossigeno attivo ».

Acque. — Le acque sono fomite e veicolo di malattie miasmatiche. Essendo ricettacolo di esseri microscopici viventi e morti, e di materia organica in via di putrefazione, non solo avventano nell'aria, evaporando, spore e germi di microfiti e di microzoarii; ma per se stesse, quando si usano a bevanda, ne introducono a miriadi nell'economia animale, e con essi i principii generatori di morbi epidemici o contagiosi. La mala loro influenza, quando siano corrotte, impure, stagnanti e servano per dissetare, fu riconosciuta praticamente in più casi; ad esempio, si vide che nei luoghi coltivati a risaia tornano più nocive le acque potabili infette che non l'aria stessa, qualora si osservi un regime dietetico ed igienico contribuente alla sanità in quelle date condizioni; finalmente fu verificato nei tempi di colera, che quella parte di città in cui i pozzi somministravano acque impure, fu battuta più crudelmente dal flagello che l'altra nella quale le acque potabili erano prive di materie organiche in atto di decomposizione. Laonde il consiglio ripetuto ed avvalorato dagli igienisti più oculati, di purificarle qualora, dopo attinte, si conosce che facilmente pigliano od hanno un sapore non fresco, non gradevole; qualora, saggiate con nitrato d'argento o con cloruro d'oro, producono facilmente un imbrunimento per la riduzione dei due sali metallici, senza uopo neppure che la luce diretta aiuti la reazione; qualora, esaminate col microscopio, o subito dopo averle attinte, o trascorsa qualche ora, lasciano scorgere esseri viventi nel loro seno.

La purificazione delle acque piovane, di quelle dei pozzi, delle cisterne, dei fiumi, dei canali, si eseguisce col mezzo delle feltrazioni per istrati di sabbia, ciottolini e carbone, usando le maniere e le disposizioni che furono descritte già in quest'opera in ACQUE POTABILI (vol. I, pag. 195), in CARBONE, (vol. III, pag. 732), in CISTERNE (vol. IV, pag. 519); onde rimandiamo il lettore ai luoghi citati, per quanto gli occorra di sapere in proposito; bastandoci qui di riferire quanto si trova scritto negli autori più riputati circa ai casi speciali di acque già corrotte od in grande propensione di corrompersi per essere cariche di materie organiche.

Scherer propose nel 1864 il solfato di perossido di ferro neutro, che si aggiunge in conveniente proporzione nell'acqua da purificare. Il sale ferrico, dopo che fu sciolto nell'acqua purificabile, e mescolatovi accuratamente acciò vi si diffonda con uniformità per ogni lato, si decompone a poco a poco, deponendo un solfato basico, il quale trae con sè le materie organiche ed altre impurezze. È necessario determinare precisamente con uno o più assaggi la quantità dell'ingrediente depurativo, dacchè occorre in dose diversa a norma del grado d'impurezza dell'acqua. La quale quantità si conosce esser bastante da ciò, che deve tornare sufficiente per la precipitazione compiuta della materia organica, senza che sopravanzi del ferro disciolto, tranne lievissime traccie, d'onde non si abbia sapore di astringente o di ferruginoso.

Liebreich, Schür e Wichelhaus fecero recentissime esperienze sulla depurazione delle acque potabili, e loro risultò come conclusione finale: che perdono le qualità nocive col mezzo della *bollitura*, come fino da antico tempo fu noto ai Cinesi; che giova una tenue dose di permanganato di potassa, sino a che ne rimanga un lieve coloramento rosso; che giova pure un poco di allume per l'acqua torbida o che s'intorbida col riposo, ed a tale effetto si prepara una soluzione di solfato di allumina e potassa, o di allumina e soda in 18 parti d'acqua. Avuta questa soluzione normale, se ne versa una cucchiaiata in una secchia d'acqua, di capacità ordinaria, ossia 1 gr. della soluzione per 7000 ad 8000 grammi dell'acqua da chiarificare. Fatto il versamento, succede un torbido maggiore, e scendono al fondo fiocchetti di materia precipitata che trascina seco le materie organiche e toglie l'odore ed il sapore sgradevoli. La posatura è compiuta nello spazio di sei ad otto ore.

I feltri di carbone, come sperimentarono i mentovati autori, non prestarono buon servigio che dopo aver sostenuta una calcinazione gagliarda, ed essere stati raffreddati in recipienti chiusi, fuori del contatto dell'aria.

Per le acque fluenti o stagnanti (condotti d'acqua, scoli d'ogni specie, cisterne, bacini, ecc.) che si debbano immettere nelle acque correnti, si hanno da purificare con acido ferrico, calce caustica, composizione di Süvern, sali di allumina, cloruro di manganese, ecc.

La composizione di Süvern consta di 100 parti di calce estinta, 15 di catrame di carbon fossile, 15 di cloruro di magnesio, ed acqua quanto basta per farne un impasto semiliquido.

Diligenze per le acque in tempi d'infezione. — Ma se importa purificare le acque potabili comuni, tanto più è indispensabile togliere i fomiti della corruzione in quelle che derivano dalle fogne, o che s'infiltrano ne' serbatoi di uso domestico, o derivano da latrine o pozzi neri, od attraversano strati di sostanze organiche in putrefazione. Poichè in tempi d'infezione, quale il colera (e già ne toccammo or ora) si conobbe e provò che nelle parti in cui affluivano acque in cui si fossero sciolte materie escrementizie, ivi la mortalità si manifestò più feroce ed universale. In Africa, per esempio, le acque stagnanti fecero morire un numero considerevole di soldati di febbri intermittenti dissenteriche; in Londra, le indagini di Snow, di Wisehead e di Lankester dimostrarono con evidenza che furono aggrediti dal morbo tutti coloro i quali

bevevano quotidianamente l'acqua zampillante dalla tromba di Broad-Street, in cui si mischiavano infiltrazioni di feci coleriche; ed a Parigi, nel 1865, si osservò che infierì nel quartiere di Montmartre, alimentato in allora dalle antiche distribuzioni delle acque, mentre nell'anno susseguente non vi comparve, dacchè erasi provveduto con nuove acque, cioè con quelle pure della Dhuys. Tali fatti risultarono di chiaro appoggio alle conclusioni del Dumas, che fece compilare de' quadri in cui si rappresentava il corso dell'epidemia colerosa nel 1865 e nel 1866. E che gli escrementi dei colerosi debbano influire alla propagazione del morbo, non è cosa ignorata dai nostri lettori, i quali rammenteranno quanto si disse in quest'opera in COLERA (vol. IV, pag. 949), il cui principio riproduttore si svolge dalle deiezioni alvine, allorchè soggiacquero ad una specie di fermentazione qualche tempo dopo la loro uscita dagli intestini.

Se ne deduce che, come mezzi di conterminare e spegnere al possibile il miasma colerico, occorrono principalmente tre avvertenze:

1° Provvedere, mediante apposite costruzioni, al pronto e compiuto trasporto di tutti i prodotti escrementizii della popolazione, in modo che il luogo abitato rimanga purgato di continuo dalle impurità fecali, sì pel suolo, che per l'aria e le acque;

2° Vigilare acciò la provvista dell'acqua sia tolta da sorgenti non mai imbrattate, e trasportata con tali mezzi che non possa mai esser lordata di escrementi;

3° Mescere le materie fecali ed altre sostanze facilmente corruttibili con disinfettanti antisettici, quali l'acido fenico, il creosoto, la calce viva con essi, la composizione di Süvern, ed altri ingredienti di bastevole efficacia per impedirne la fermentazione e il susseguente imputridire.

Se il lungo corso delle acque con materie organiche le depuri. — Circa alle acque delle fogne, anche nei tempi di salubrità consueta, è indispensabile che se ne faccia la purgazione, dacchè nel loro corso, uscendo dalle città da cui derivano, portano seco residui escrementizii, fomiti e sorgenti di principii deleterii alla pubblica salute.

Credettesi per lungo tempo che nel tramescolarsi colle acque dei fiumi, nello scorrere all'aperto per un certo tratto, venissero spogliandosi di mano in mano delle materie organiche mediante un processo di ossidazione operato dall'aria; se non che il Frankland dimostrò, non ha guari, l'erroneità di quella supposizione, e la necessità pertanto di non trascurare la loro purificazione.

« Si venne sempre ripetendo (dice egli nell'opera sua intitolata: *First report of the commissioners appointed in 1868 to inquire into the best means of preventing the pollution of rivers*), ma senza averne prova, che le materie organiche contenute nel liquido delle fogne ed in altri liquidi somiglianti si ossidino rapidamente durante il corso del fiume in cui sono condotte a mescolarsi; si affermò pur anco che, qualora una parte del liquido si trovi diluita con 20 volumi di acqua corrente, le materie organiche rimangono distrutte dall'ossidazione, nel cammino di dodici miglia all'incirca. Dubitandone, e parendoci che un argomento d'importanza sì vitale si avesse a risolvere sicuramente, volemmo esaminarlo colla luce di esperienze accurate, valendoci della opportunità della visita che facemmo, durante la stagione invernale, dei bacini di Mersey e Ribble.

« Il fiume Mersey, dopo ch'ebbe ricevute le deiezioni liquide di parecchie città e manifatture, al di sopra del ponte di Stretford Road, percorre 13 miglia, da quel punto sino alla sua congiunzione coll'Irwell, senza abbattersi in qualche nuova scaturigine d'impurezze, ed anzi col volume accresciuto di acqua pura, fornitagli da qualche confluente. Il fiume Irwell, dopo avere attraversato Manchester, supera una chiusa a Trostlenest, e scorre per 11 miglia, prima di unirsi col Mersey, senza frattanto ricevere nuove materie infettive, e solo coll'aggiunta di qualche affluente di poco conto e di acqua pulita. In ultimo, il fiume Darwen, che è contaminatissimo dai liquidi delle fogne di Over-Darwen, di Lower-Darwen e di Blackburn, si congiunge col Blakwater, poco al di sotto di quella città, e procede innanzi per 13 miglia, per accostarsi al punto di unione col Ribble a Walton-le-Dale; senza che venga più contaminato, e col volume d'acqua più che doppio per l'affluirvi del Roddlesweth, del rio di Alum-House, e di altri rii e fiumicelli di acqua purissima ».

Avendo attinto acqua all'origine ed al termine del cammino dei due fiumi, e nei siti mentovati, cioè del Mersey, dell'Irwell e del Darwen, e determinatevi le proporzioni in totale delle materie organiche disciolte, del carbonio e dell'azoto forniti dalle sostanze organiche, dell'ammoniaca, dei nitrati, dei cloruri e delle materie organiche ed inorganiche in sospensione, e determinatane eziandio la temperatura, il Franckland dal confronto dei risultati analitici potè conoscere quale fosse l'influenza ammiglioratrice operata dal corso di 11 e di 13 miglia. Vide che nel caso in cui la temperatura non ecceda i 18° c. non appariscono che effetti lievissimi circa alla diminuzione delle sostanze organiche disciolte, e posto anche accresciuta la temperatura, l'ossidazione di esse procedere con grande lentezza.

Ma per controllare più sicuramente i risultati delle indagini eseguite, istituì esperienze speciali sui liquidi delle fogne di Londra, le quali esperienze riporteremo qui compendiate.

Fu versato un volume di acqua delle fogne in nove volumi d'acqua comune, e fu cercato col mezzo del-

l'analisi quanto vi si contenesse di sostanze organiche: da 100,000 si ottennero 0,267 di carbonio organico e 0,081 di azoto organico. Fu agitata quest'acqua ogni giorno, esposta all'aria libera ed alla luce, travasandola con sifone da un recipiente ad un altro, in modo che cadesse ogni volta in sottile zampillo, attraversando 3 piedi d'aria. Passate 96 ore, forniva ancora per 100,000 p., 0,250 p. di carbonio organico, e 0,058 di azoto organico; passate 192 ore, forniva pure 0,200 del detto carbonio, e 0,054 del detto azoto. La temperatura ambiente stette nel tempo dell'esperienza a circa 20° c. Dagli effetti ottenuti si può argomentare quale sarebbe stata la perdita di carbonio e di azoto organici in un corso d'acqua di eguale composizione, ossia col 10 per 1000 di acqua delle fogne, quando avesse percorsa una lunghezza di 96 a 192 miglia, colla rapidità di un miglio per ora.

Distruzione delle materie organiche:	Per 100,000 parti di acqua carbonio organico	Per 100,000 parti di acqua azoto organico
Pel corso di 96 miglia colla rapidità di un miglio (1609 metri) per ora .	0,017	0,023
Pel corso di 192 miglia, colla rapidità di un miglio per ora.	0,067	0,027

Un cammino di 300 chilometri circa non basterebbe adunque per l'ossidazione distruttiva delle materie organiche derivanti dagli escrementi e commiste coll'acqua fluente.

La ricerca dei gas disciolti nell'acqua contenente materie organiche disciolte giovò a confermare i resultati delle esperienze precedenti, poichè la loro ossidazione si effettua per opera dell'ossigeno disciolto, il quale, come si conosce, è più attivo di quello che è in istato gasoso nell'atmosfera. Chiudendo accuratamente acqua contenente materie organiche entro bottiglia, ed esclusane l'aria, dalla diminuzione graduata dell'ossigeno disciolto si conosce quale sia il progresso della distruzione delle materie organiche.

Frankland fece a tal uopo l'esperienza seguente: mescolò nella quantità del 5 per 100 acqua di fogna con acqua potabile, e ne determinò immediatamente il carbonio e l'azoto organici, più l'ossigeno disciolto, indi immediatamente la chiuse in varie bottiglie ben tappate, tenute alla luce diffusa, ed a temperatura di circa 17° c. Di 24 in 24 ore ne sturò una, e determinò l'ossigeno che vi rimaneva in soluzione; per 100,000 p. n'aveva trovato (subito fatta la mescolanza) 0,946; dopo 24 ore 0,803; 48 ore dopo 0,616; 96 ore dopo 0,315; 120 ore dopo 0,201; 144 ore dopo 0,080; 168 ore dopo 0,036. Supponendo che per la materia organica distrutta occorressero 8 p. di ossigeno per 3 di carbonio, ed avendo trovato che l'acqua conteneva originariamente 2,099 di carbonio organico, la distruzione di questa, desunta dall'ossigeno consumato, procedette, a norma dei periodi indicati, e per ogni singolo periodo, nella quantità di 6,8; 8,9; 14,3; 5,4; 5,8; 2,1; ossia, per 6 giorni, nel totale di 42,3. È manifesto che l'ossidazione procedette con qualche rapidità sino al giorno quinto, e che poscia si rallentò notevolmente. Se l'acqua fosse stata esposta all'aria libera, una parte dell'ossigeno consumato sarebbe stata rifornita dall'aria; ma supponendo anche che l'ossidazione fosse continuata colla celerità massima, non si avrebbe avuto che 62,3 p. 100 di materia organica distrutta nello spazio di 168 ore.

Rimane con ciò dimostrato che l'acqua scorrente con materie organiche in soluzione non può restarne priva pel cammino di 11 a 13 miglia; che quando anche avesse camminato 168 miglia colla rapidità di un miglio per ora, ne sarebbero distrutti i due terzi appena. Oltre a ciò, essendosi riconosciuto che la proporzione dell'acido carbonico nell'acqua sperimentata non accrebbe nel termine di una settimana, come avrebbe dovuto, si viene eziandio a conoscere che la materia organica non risulta realmente distrutta, ma solo trasformata in qualche prodotto fisso, non disorganizzata, probabilmente, del tutto.

« Per conseguenza, nota qui il Frankland, comunque ci affisiamo sui risultati delle prime o delle seconde esperienze, torna evidente in maniera conforme, che le materie organiche delle acque delle fogne, mescolate con grande volume di acqua pura, lentissimamente si purgano, e che non si può determinare fino a qual punto il loro corso debba giungere, acciò l'effetto sia compiuto ».

Quantunque l'acqua di un fiume perda poca materia organica per ossidazione lungo il suo corso, nondimeno se ne va purgando, perchè depone buona parte di quella che tiene in sospensione, e particolarmente nei luoghi in cui il suo procedere si rallenta; e ciò principalmente dove siano chiuse che, opponendo ostacolo al libero fluire, la ritengono quasi in uno stagno o piccolo lago. Frankland trovò che l'Irwell abbandona una quantità notevole delle materie sospese al di sopra della chiusa di Trostlenest; e raccolta di quella fanghiglia depostavi, conteneva una grande proporzione di materia putrescibile, cioè dal 5 all'8 %, e possedeva un odore ributtante.

Ma le acque delle fogne, qualora fossero adoperate per irrigazione dei prati, riescono innocue, e senza incomodo degli abitanti, se distribuite in modi convenienti, nè circolanti per canali aperti, come verificò la Commissione inglese di cui il Frankland faceva parte; di guisa che è manifesto che a

Digitized by

sanificarle, ed impedire che spandano per l'aria principii miasmatici, sarebbe necessario disperderle subito in forma irrigativa, con vantaggio indubitabile della stessa agricoltura.

Bird fino dal 1866 aveva già avvertito come le acque di spurgo giovando per l'irrigazione non recassero quei nocumenti alla salute pubblica di cui erano state accagionate; avvertendo che quando ciò era accaduto, se ne aveva la ragione nella proporzione soverchia delle materie solide trascinate, che, deponendosi in copia soverchia, ivi giacendo seguitano a putrefarsi ed avventano emanazioni infeste nell'aria. Perciò notava che, lasciandole deporre avanti di spargerle pei prati, ed aiutandone la posatura, nulla più si aveva da lamentare, e consigliava eziandio di procedere alla irrigazione per via di fognatura, che è quanto a dire diramandole pel sottosuolo, acciò, essendo assorbite per capillarità dal terreno, gli arrecassero insieme coll'umidore anche le materie organiche e saline tenute in soluzione. Egli ne conclude che tutte le acque delle fogne devono essere adoperate per l'irrigazione, e giammai dirette in qualche corso d'acqua od avviate al mare.

Cloache. — Per la disinfezione delle cloache, cioè delle materie escrementizie raccoltevi, Bird pubblicò utili norme, che crediamo vantaggioso di qui riferire per sommi capi, non potendo estenderci più lungamente.

Le materie fecali, com'egli osserva, in ragione della loro natura, cominciano a putrefarsi rapidamente, e, mentre tramandano esalazioni deleterie, perdono una parte dei loro principii fertilizzanti; e la scomposizione può essere suscitata presto facendole colare, fresche ancora, in mezzo ad immondizie più antiche, in serbatoi di pozzi neri, e con più sollecitudine in ampii immondezzai. Si può sospendere la loro scomposizione o prevenirne gli effetti nocivi colla separazione delle parti più consistenti, che si porranno a disseccare a bassa temperatura con antisettici chimici. Tale separazione si può conseguire facendo scorrere il liquido denso per serbatoi e canali muniti di tubi e chiudendo, avendo cura che la corrente proceda con lentezza e sia diretta al livello medio, in maniera da non turbare nè la superficie nè il fondo del serbatoio; e per accelerarla loro si mescerà, in istato secco, una certa dose di argilla impregnata di acido solforico.

L'argilla solforica, e soprattutto l'argilla ferruginosa, si preparerà con 9 parti di essa ed 1 p. di acido solforico del commercio, non distillato, ricco per anco di prodotti nitrosi e di solfato di piombo; fu conosciuto che è un precipitante gagliardo, poco costoso, che opera come defetorante ed antisettico, senza recare danno alla forza dell'ingrasso che se ne ritrae, anzi accrescendone le proprietà fertilizzanti. L'acido solforico che vi sussiste libero satura l'ammoniaca; il solfato di ferro che vi s'ingenera ne decompone il solfidrato, e insieme col solfato di allumina precipita la materia organica e la riduce in condizione da impedirne, almeno fino ad un certo punto, la successiva alterazione.

Quanto alle materie galleggianti nei liquidi delle cloache, si toglieranno quotidianamente, spremute al meglio possibile, messe in serbatoio speciale e trattate coll'acido solforico grezzo e diluito. Si toglieranno pure le parti solide e precipitate quando lo spazio compreso tra i serbatoi e le cloache ne sia pieno, e si tratteranno similmente coll'acido solforico, e potranno seccarsi rapidamente, sopra strati di ceneri lisciviate o d'argilla scaldata a circa 65°, sotto portici o tettoie, e quando siano già secche si triturerranno per averne un ingrasso di uso immediato.

Levate le materie solide dalle cloache nella maniera esposta, scompaiono le emanazioni puzzolenti, almeno per una buona parte, ed i liquidi escono dai serbatoi in istato di chiarificazione soddisfacente. Bird considera l'acido solforico come il migliore ed il più economico fra i disinfettanti per impedire la putrefazione delle feci solide, perchè salifica l'ammoniaca, converte a poco a poco in glucoso i principii vegetali, fa cessare la fermentazione, ingenera sali fertilizzanti, si contrappone a che l'ammoniaca si disperda durante la disseccazione, purchè la temperatura non giunga a tal grado da svolgere gas fetidi e da decomporre il solfato di ammoniaca.

L'argilla solforica fu analizzata da Taylor, che la trovò composta di solfato di allumina liquida con sesquiossido di ferro; e i sali del sesquiossido già sappiamo che hanno facoltà precipitante sulle materie organiche sciolte nell'acqua. Quando si voglia adoperarla per gli escrementi liquidi, si getterà nei punti d'onde incomincia lo scolo. Se ne spargerà una quindicina di grammi stemperati con acqua, una o due volte per giorno, ed anche più spesso; nelle latrine non si sprigioneranno più odori puzzolenti, e le abitazioni ne saranno risanate.

Spedali, camere di ammalati, luoghi chiusi per assedio, cimiteri estemporanei, infermerie in tempo di guerra. — Il Barker, che si occupò con amore singolare dei mezzi migliori di disinfezione, consiglia, per mantenere sana l'aria nelle stanze degli ammalati, di prevalersi in primo luogo della ventilazione, qualora si possa, senza danno ed incomodo dell'infermo, tenere la temperatura ambiente fra 22 e 23° centigradi. Egli afferma che, qualora il mutamento dell'aria si compia con regolarità e in proporzione bastevole, non occorrono disinfettanti speciali, tranne del caso in cui si abbiano da trasportare escrementi.

Ma se l'aria debba rimanere confinata, converrà purgarla cogli agenti ossidanti e con qualche rinno-

vamento dell'aria. Il cloro, l'ozono, l'iodio, l'acido iponitrico, l'acido solforico gli paiono i più idonei, lasciando al medico di concedere la preferenza all'uno od all'altro, secondo l'opportunità.

Pel cloro devesi usare in istato liquido, tenuto in bottigliette, che si sturano di tempo in tempo, secondo le prescrizioni, e da persone intelligente, collocate in varii punti della camera o dell'infermeria. L'iodio presta eziandio utili servigi, esponendolo in bacinette aperte all'aria, o versato su carta bibula in istato d'acido iodidrico. Se occorre un'azione più efficace, si scalda blandamente la bacinetta; e talvolta si adopera in concorso col cloro. Per norma, giova sapere che 3,5 gr. di esso in isquamette, messi in una salsiera aperta, ed in luogo di aria libera, avente due mila piedi cubici di capacità, evaporarono per intero nello spazio di sedici giorni, avendosi una temperatura media di 15 a 16° centigradi.

Barker considera gli acidi solforoso e nitroso meno convenienti del cloro e dell'iodio, e ciò in contraddizione di altri, i quali li reputano più efficaci. Quanto all'ozono, lo suggerisce di preferenza al cloro ed all'iodio, come fornito di maggiore potenza disinfettante.

Nelle camere vuote, in ispecie come defetoranti, consiglia il cloro ed anche l'iodio. Egli vide che, in un manicomio, le camere destinate ai paralitici che perdono le feci e le orine, l'iodio in vapore, diffusovi quando gli ammalati erano condotti o trasportati altrove, ne toglieva con rapidità l'odore fetente, usandone da 6,5 grammi a 13 grammi, posto su piatto di ferro, che si scaldava gradatamente fino ad esalazione di vapore violaceo.

Gli abiti, le biancherie, le coperte perdono i principii infetti, assorbiti o depostivi sopra, per l'esposizione al vapore dell'acqua bollente; però gli dà la preferenza come al più sicuro ed al più economico.

Circa alle feci, orine, materie vomitate, impiega soprattutto l'iodio e l'acido fenico; per gli orinali torna efficace la tintura d'iodio in dose di mezz'oncia, l'acido fenico da una a due dramme.

Quanto ai cadaveri, che nell'intervallo dalla morte al seppellimento potessero putrefarsi, dice che giovano o il solfato di zinco colla segatura di legno, o l'acido fenico. Quando è il solfato di zinco, se ne fa mescolanza in polvere colla segatura di legno e se ne copre il cadavere; quando è l'acido fenico, si copre in antecedenza il cadavere colla segatura, indi si cosparge coll'acido, e 40 grammi sono bastanti.

Negli *ospedali* la purificazione dell'aria, la disinfezione delle materie escrementizie occorrono incessanti, in qualsivoglia tempo, ma in particolare allorquando il numero degli ammalati vi cresce in misura straordinaria, e in quelle stagioni nelle quali non si può mantenere la ventilazione rapida, come durante i freddi rigorosi.

Notammo già in addietro quali siano i mezzi suggeriti da varii igienisti per la purificazione dell'aria ambiente; e quelli indicati dal Barker per stanze degli ammalati nelle abitazioni private possono applicarsi ugualmente, colla sola differenza di regolare le dosi dei disinfettanti e ripetere più spesso le fumigazioni, a seconda dell'ampiezza dei locali e del numero degl'infermi, non dimenticando giammai che le sostanze volatili o gasose impiegate all'uopo siano in tale discreta proporzione da non arrecare disturbo a veruno degl'infermi stessi.

Il Rabot, nel 1868, nell'occasione pressante di avere a sanificare l'aria delle sale negli spedali di Versailles, nè potendo trasportare fuori gli ammalati, pensò di provvedere all'urgenza valendosi dell'ossigeno puro, che introdusse nella sera entro i locali infetti, col mezzo di condotti di gomma elastica, nella proporzione per volume di 1 di ossigeno per 1000 di aria. Nel mattino fece aerare, e, dopo chiuse le finestre, rinnovò l'introduzione dell'ossigeno. Dopo ogni visita fece diffondere una fumigazione odorifera con polvere di cascarilla gettata su padella di ferro arroventata; ma non tanto allo scopo di disinfettare, quanto per rendere un odore gradevole agli infermi. Oltre a ciò, da ciascuno estremo, e lontano il più possibile dai letti, collocò catini nei quali versava la mescolanza seguente:

Perossido di manganese . .	500 grammi
Ipoclorito di calce in soluzione .	5 chilogr.

affine di ottenerne un lento sprigionamento di ossigeno. I risultati delle prove eseguite riuscirono ottimamente; dopo la prima affluenza dell'ossigeno, operata nella sera, nel mattino vegnente i medici e gl'infermieri si accorsero di una notevole diminuzione del puzzo mefitico; di giorno in giorno decrebbe sempre più; gli ammalati ricuperarono il sonno tranquillo; le piaghe ripigliarono la condizione normale; si ristabilì la suppurazione, e si compiè la cicatrizzazione. Datasi ancora occasione, e replicata detta maniera di purificazione, gli effetti risultarono come i descritti, ed il simile per una terza volta.

Se veramente l'ossigeno da solo conducesse agli effetti indicati, il mezzo sarebbe da preferire agli altri; forse ozonizzando nel luogo stesso e blandamente con un permanganato, come fu suggerito dal Polli, si avrebbe maggior efficacia, e la disinfezione tornerebbe più pronta e salutare (1).

In tempo di guerra, i cimiteri estemporanei pel

(1) È curioso come, in cambio dell'ossigeno, non si abbia pensato all'uso del protossido di azoto, che si può sviluppare con facilità ed economia dal nitrato di ammoniaca, e che per le sue proprietà esilaranti dovrebbe tornare vantaggioso al morale degli ammalati.

Digitized by Google

seppellimento dei soldati morti sul campo e negli assedii, le infermerie militari, i letti, le bende, i luoghi in cui si gettano gli escrementi, hanno d'uopo di sollecita purgazione acciò non diventino seme fecondo di germi miasmatici; laonde, come fu praticato dai Prussiani nella guerra ultima contro la Francia, si potrà procedere:

1° Disinfettare e defetorare le latrine ed altro in cui si gettano gli escrementi od avanzi di cucina ecc. con acido fenico in soluzione od in polvere, solfato di ferro od altri sali metallici;

2° Ardere le bende e pezze tolte dalle piaghe, e seppellirle con permanganato di potassa;

3° Bagnare di acido fenico e di calce le pareti delle stanze in cui siano accumulate molte persone, spandendovi anche vapori acetici;

4° Usare l'ipoclorito di calce e la calce viva pei cortili, campi di battaglia e cimiteri, seminandovi ad un tempo piante di rapido germogliamento e di sollecita vegetazione;

5° Far bollire l'acqua potabile o da sola o con aggiunta di una tenue proporzione di permanganato di potassa;

6° Sanificare con acido fenico le acque stagnanti, o col solfato di allumina, o colla composizione di Süvern;

7° Impregnare di acido fenico la biancheria sporca;

8° Scaldare tra 100 e 120° gli abiti infetti, entro forno da pane;

9° Far lavare con soluzione di permanganato di potassa le persone che venissero toccando ammalati o cose in cui si sospettassero principii d'infezione.

Le soluzioni occorrenti si faranno: con 1 p. di permanganato alcalino per 100 p. di acqua; con 1 p. di acido fenico e 100 di pura acqua.

La polvere fenica consterà di 1 p. di acido fenico cristallizzato e 100 p. di polvere inerte, segatura di legno, torba, sabbia, gesso, carbone.

Il liquido da spalmare i muri: 100 p. di latte di calce ed 1 p. di acido fenico.

L'ipoclorito di calce liquido: 100 p. di acqua ed 1 p. d'ipoclorito.

Disinfezione degli spedali in tempo di malattie epidemiche o contagiose. — Payen, Bussy, Laugier e Nélaton furono incaricati dall'Accademia delle Scienze di Parigi di studiare i mezzi più acconci alla disinfezione dei luoghi in cui si avessero da curare infermi di malattie contagiose, durante l'assedio, e dopo aver tenuta adunanza col Comitato consultivo d'igiene del servizio medico degli ospedali, conclusero per alcuni suggerimenti, che riporteremo colla debita concisione, senza tacere ciò che vi fosse di importante.

Tra i primi agenti distruttivi dei miasmi proposero l'acido iponitrico, poichè, nell'agire ossidando, si converte in biossido di azoto, il quale a sua volta si riconverte in acido iponitrico coll'intervento dell'ossigeno atmosferico. Ma poichè i prodotti nitrosi sono corrosivi e velenosissimi all'uomo, occorrono molte precauzioni acciò, in cambio di arrecare vantaggio, non apporti nocumento. Avanti di procedere alla fumigazione iponitrica dei luoghi da disinfettare non abitati attualmente, si dovranno chiudere le fessure delle finestre e dei paracamini con liste di carta incollata di fresco, ed in ispecie quelle che comunicassero colle stanze abitate al presente, e per lo spazio di ciascun letto, cioè di 30 a 40 m. c., si adopreranno le dosi seguenti:

Acqua	2 litri
Acido nitrico del commercio . .	1500 gr.
Tornitura e limaglia di rame . .	300 gr.

Si avranno già collocate in precedenza, nei debiti posti, tante terrine d'arenaria della capacità ciascuna di 8 a 10 litri, quanti i letti, e vi si verseranno l'acido e l'acqua, in ciascuna delle quali si tufferà un sacchetto di tela grossolana con entro il metallo, immergendolo adagio, e cominciando dalla parte più remota dalla porta aperta, e si seguiterà fino alla più prossima, per indi uscire, chiudere, e turarne con mota e colla le fessure. Non si rientrerà che 48 ore dopo. Dovendo riaprire le finestre, dopo trascorso il detto spazio di tempo, si potrà procedere senza inconvenienti, purchè s'introduca l'operatore munito di un apparecchio di Galibert per la sicura respirazione (*vedi* GALIBERT [APPARECCHIO DI]).

In cambio dei vapori iponitrici, si può anche purgare l'aria ambiente coll'acido fenico, mediante una mescolanza di 1 p. di esso con 3 p. di sabbia silicea o di segatura di legno. Si distribuisce la polvere fenica entro terrine collocate come dicemmo; e l'acido fenico si diffonde a poco a poco per tutto lo spazio, e si rende manifesto per l'odore che gli è proprio. Si può anche, sciolto in 25 a 30 volte il volume di acqua, aspergerne il pavimento ogni giorno, purchè si proceda con dosi moderate, ed anche sui letti degli ammalati.

Devergie opina che un quattromillesimo di acido fenico, sciolto nell'acqua, sia bastevole per disinfettare, durante i calori estivi, la stanza mortuaria, senza uopo di tirante d'aria, quand'anche vi si trovino giacenti da sei a sette cadaveri.

Quanto poi alla disinfezione clorica, meno efficace d'assai della fenica per uccidere i germi di putrefazione, siccome si suole non trascurarla, dacchè, come notammo in addietro, reca i suoi utili, si procede nel modo seguente: si prende un sacco di tela robusta, della capacità di un litro, e si empie con $^1/_2$ chilogr. d'ipoclorito di calce, e poi si chiude con legaccia; si tuffa entro terrina contenente un litro di acido cloridrico, della densità di 1,150, e tre litri

Digitized by Google

di acqua, e quando l'impregnazione dell'acido sia avvenuta, si serrano gli usci e le imposte e si turano le fessure con carta. Valendosene per la disinfezione dei materassi, coperte, ecc., saranno stati già sospesi nella camera, dall'alto perpendicolarmente, acciò l'aria ricca di cloro possa circuirli liberamente. Dieci terrine da cui si sviluppino 500 litri di gas cloro bastano per la purgazione di 20 a 25 materassi contaminati.

Per disinfettare mobili, biancherie, coperte, si esporranno alle fumigazioni iponitriche, indi si passeranno al bucato, e si farà cardare e lavare la lana, la quale (e similmente abiti, panni, calze, corpetti pure di lana) si potrà tenere immersa in tini contenenti una soluzione di ipoclorito di soda, fatta nella proporzione di 1 p. dell'ipoclorito e 3 p. di acqua.

I letti di ferro verniciati, le mobiglie tutte di legno si fumigheranno col vapore iponitrico, e si laveranno colla soluzione d'ipoclorito di soda.

Disinfezione nei tempi del colera. — Il Direttorio dell'assistenza pubblica di Parigi, di concerto colla Direzione delle farmacie degli spedali, propose nel 1866 alcune prescrizioni di disinfezione, che qui reputiamo opportuno di riferire.

1° *Purificazione della biancheria tolta dal letto degli ammalati, delle fodere, dei materassi, dei pannilini, come camicie, corpetti portati dai colerosi, ecc.* — Si fa lavacro con

Ipoclorito di soda	1 litro
Acqua	9 litri.

2° *Disinfezione dei catini, vasi da notte, pitali, ecc.* — Si vuotano, s'immergono immediatamente in tinozza o secchione con

Ipoclorito di calce secco . . .	500 gr.
Acqua	9 litri.

Si stempera l'ipoclorito e si agita il deposito quando vi s'immergono i vasi, i quali devono poi esser lavati in secchio di acqua comune ed asciugati prima di riadoperarli. Nella sera si versa il liquido nel cesso o nel lavatoio e si rinnova la soluzione.

3° *Disinfezione dei pozzi neri, latrine e pisciatoi.* — Dove si hanno latrine perfezionate, basta lavarle colla predetta soluzione d'ipoclorito di calce, e ogni mattina e sera versare giù per la latrina un secchio, ossia 10 litri della soluzione seguente:

Solfato di ferro	500 gr.
Acqua	10 litri
Acido fenico a $^1/_{100}$	100 gr.

Per lavare la pietra su cui si siede si userà la solita soluzione d'ipoclorito di calce.

4° *Disinfezione delle sale anatomiche, della stanza mortuaria, della stanza in cui si tiene la biancheria sporca, dei condotti di ventilazione per l'uscita dell'aria, degli utensili a cui si sospende la biancheria sporca.* — Si versa entro vaso di arenaria una soluzione di

Acido pirolegnoso	1 litro
Acqua	4 litri.

Durante il giorno vi si aggiungono 250 grammi d'ipoclorito di calce per averne uno sviluppo copioso e continuo di cloro.

5° *Risanamento delle sale dei chirurghi.* — Vi si dispongono molti piatti con ipoclorito di calce lievemente bagnato, ovvero vi si fanno fumigazioni con

Acido fenico	50 gr.
Alcole	1 litro
Acqua	10 litri,

liquido che si distribuirà in terrine nelle sale, in ragione di 5 terrine da 2 litri per ogni sala di 30 a 40 ammalati, ossia una terrina per 6 ad 8 letti.

6° *Disinfezione dei cadaveri.* — Nell'atto di chiudere la bara si spargeranno sul cadavere due chilogrammi d'ipoclorito di calce solido e secco, sotto, sopra ed ai lati; inoltre vi si getterà sopra un litro di segatura di legno impregnata con 10 grammi di acido fenico.

7° *Disinfezione delle sepolture.* — Per ogni fossa si getteranno, conforme all'età del defunto, da 2 a 6 chilogr. d'ipoclorito di calce, metà sotto e metà sopra.

Craig, in una relazione sui modi migliori di disinfettare durante l'epidemia colerica, pubblicò nel 1866 alcuni ragguagli, d'onde si conosce quali furono i mezzi adoperati a tal uopo negli Stati Uniti d'America. A Nuova York, scrisse egli, allorchè accadevano parecchi casi di colera in qualche abitazione, si adottò l'espediente di chiuderla e fumigarla o col gas cloro, o bruciandovi solfo, e si ottenne dall'uno e dall'altro un'efficacia perfetta. Quando si adoperava il solfo, si poneva in recipienti portati da sostegni, si chiudevano finestre e porte, si accendeva nelle camere superiori e indi nelle inferiori; si teneva chiusa la casa per più ore, poscia si riapriva, si ventilava e si riabitava.

Per le latrine si usava il solfato di ferro, in polvere od in soluzione satura, versandolo nei vasi in cui si ricevono le feci nelle latrine stesse, nella dose di 10 chilogr. per una latrina ordinaria. Gl'ipocloriti non furono adoperati se non con aggiungervi un acido minerale in eccesso.

Il cloro, il bromo, il vapore iponitrico, sebbene di minore importanza nel colera che in altre malattie d'infezione, non furono omessi; gl'ipocloriti in soluzione si applicarono con utile per lavare i pavimenti, disinfettare le biancherie ed i letti.

Il permanganato di potassa fu trovato vantaggioso per depurare le biancherie corporali e quelle da letto.

Digitized by Google

Quando erano sporche per le deiezioni degli ammalati, si facevano bollire in una soluzione di permanganato di potassa, fatta con 4 litri di acqua e 6 gr. del sale. S'immersero anche in acqua contenente ipoclorito di calce ed acido cloridrico; ma in allora si dovevano lavare ripetutamente con acqua semplice per togliere l'acido.

Affine di scomporre le materie organiche nell'acqua potabile, valse il detto permanganato in soluzione diluita.

La calce fu usata per imbiancare le pareti, per gettarla negli scolatoi mezzo asciutti, in vicinanza delle latrine, e in tutti i luoghi umidi e sporchi, adoperandola con profusione e replicatamente. Il carbone vegetale tornò vantaggioso per assorbire gli effluvii delle materie in decomposizione; un misto di carbone e calce dimostrò attività come disinfettante distruttivo.

Nell'invasione ad imminenza del colera, Craig consigliò le precauzioni seguenti, come più importanti. Si prepara una soluzione di 2 chilogr. e mezzo di solfato di ferro in 4 litri di acqua bollente e si inacidisca con 15 grammi di acido solforico, e si mesce tale soluzione colle feci coleriche e diarroiche, nella dose di 5 a 15 per 100 per la quantità delle materie. In cambio del solfato di ferro si può usare quello di zinco o il cloruro di zinco.

Si trattano le latrine e le materie in decomposizione con ipoclorito di calce sciolto, cui si unisce dell'acido solforico nell'atto di versarlo; dopo un giorno vi si getta la soluzione di solfato di ferro. I pavimenti, le pareti delle latrine, le materie escrementizie solide o discretamente asciutte si aspergono con soluzione di acido fenico, contenente 1 per 100 dell'acido.

Gli abiti derivanti da luogo sospetto e quelli delle persone che frequentano luoghi infetti si bagnano colla soluzione fenica e si scaldano in forno da panattiere.

Gli abiti e le biancherie sporche per iscariche coleriche s'imbevono con soluzione o di permanganato di potassa, e d'ipoclorito di calce prima di lavarli; i pavimenti lordati si lavano con ipoclorito di soda.

Si fumigano con gas solforoso e cloro le case in cui imperversò il colera e s'imbiancano; il terreno sotto le infermerie si copre di calce polverizzata, o di calce e carbone, o s'inaffia con soluzione fenica.

L'acqua da bere si purga col permanganato di potassa, come notammo, ed anche coll'allume, o coi sali di perossido di ferro, rimescolando acciò si depongano i precipitati.

I luoghi in cui si tengono commestibili, e carni specialmente, si suffumigano di tempo in tempo col gas solforoso; le stoffe di lana nei magazzini s'inaffiano colla soluzione fenica.

Altre maniere di disinfezione con sostanze solide, vaporose, ecc. — Fra i disinfettanti delle piaghe putride fu consigliata la polvere di china, la canfora ed anche il sottonitrato o magistero di bismuto. Riemflagh lo trovò efficace per le piaghe suppuranti, con debole tendenza alla cicatrizzazione, stendendone sopra uno strato della grossezza di 2 a 3 millimetri, che poi si copre con sparadrappo o bambagia; operò anche utilmente per le piaghe specifiche e scrofolose.

I vapori empireumatici del caffè furono trovati d'insperata virtù disinfettante, non già perchè defetorino occultando il cattivo odore, ma perchè decompongono i principii miasmatici. Una stanza in cui si era lasciata carne a putrefare, fu disinfettata portandovi un abbrostitoio contenente mezzo chilogr. di caffè torrefatto allora. Un'altra camera, contenente acido solfidrico ed ammoniaca, fu defetorata con 90 gr. di caffè in torrefazione. Si ha prova che lo empireuma del caffè agisce veramente coi principii miasmatici da ciò, che nell'ambiente non si sente all'olfato l'odore del caffè, in sulle prime, e che vi si palesa allorquando l'odore fetido fu distrutto.

Per usarlo al detto scopo, si piglia caffè crudo e pestato, e si sparge la polvere su lamina di ferro calda, in modo che vi pigli una tinta bruna.

L'estratto di campeggio fu riconosciuto come ottimo disinfettante per le piaghe purulenti. Desmarets ne usò l'estratto in pomata, composta di parti uguali dell'estratto e di sugna. Nei casi di cancrena sporadica o nosocomiale fa svanire il male quasi per incanto; sui cancri ulcerosi con esalazione fetida, sulle piaghe le più infette toglie sollecitamente la putridezza.

Madinier consigliò i vapori empireumatici che si fanno sprigionare dai melazzi di zucchero, torrefacendoli su ferro caldo, per la disinfezione, e raccomandò anche il caffè in torrefazione, come altri avea fatto prima di lui. Nella Guiana inglese l'utilità dell'empireuma dello zucchero grezzo sarebbe stata studiata ed avvalorata da prove continuate per lungo tempo.

Righini riscontrò nell'iodoformio proprietà antisettiche preziose, e lo propose per fumigazioni, le quali dovrebbero essere non meno utili di quelle fatte con iodio. Si può usare in polvere, o stemperato nell'acqua, o steso su liste di carta. La *carta iodoformizzata* si preparerà prendendo 16 gr. di amido, e facendone colla con acqua stillata a blando calore, in modo che nel raffreddare abbia consistenza di pasta molle, ed in allora mescendovi 8 grammi di iodoformio. Si stenderà la mescolanza su fogli di carta, da tagliare in pezzi di 10 centimetri di lato, e che si esporranno all'aria quando se ne abbia bisogno. L'iodoformio, decomponendosi a poco a poco,

Digitized by Google

distrugge i principii miasmatici nell'atto in cui si diffonde per l'aria.

Ma sempre più a dimostrazione che l'aria può impregnarsi di corpuscoli propagatori d'infezioni, ricorderemo anche un esperimento fatto dal dottore Eiselt nel 1860, nell'infermeria dei trovatelli di Rapy, vicino a Praga. Dominandovi la blennorrea della congiuntiva oculare, e propagandosi epidemicamente, quand'anche si cansasse il contatto con ogni diligenza, gli nacque sospetto che venisse diffondendosi per mezzo dell'aria. In allora sottopose ad esame l'aria di una sala dell'infermeria, valendosi dell'aeroscopo di Pouchet, modificato da Purkinje, e gli fu dato di scorgere, nel primo passaggio dell'aria, che seco trasportava cellulette di pus, le quali avevano operato certamente come veicolo del contagio.

DISODILE (sin. *Torba papiracea*, *Merda del diavolo*, *Dusodile*) (*chim. miner.*). — Sostanza fogliacea, di color giallo-verdastro o bruniccio, flessibile; i pezzi, quasi di struttura schistosa, si disgregano con grande facilità in lamine sottili, irregolari. È di natura bituminosa; debolmente combustibile, con fiamma chiara, lasciando un abbondante residuo terroso, e svolgendo un odore fetido, insopportabile, da cui è derivato il nome di dusodile e di merda del diavolo. Non si scioglie nell'acqua bollente, e neppure nell'etere e nell'essenza di trementina. Peso specifico =1,14. Ehremberg riconobbe che certe varietà di disodile risultano per gran parte di gusci silicei di infusorii, fra i quali prevalentissima la classe delle *navicole*.

In 100 parti di disodile (var. di Giessen) il Delesse ha trovato: 49,1, materie bituminose, volatili ed acqua; 5,5 carbonio; 17,4 silice solubile nella potassa; 11,0 sesquiossido di ferro; 10 argilla inattaccabile dagli acidi.

Strati assai ragguardevoli di disodile si trovano in Sicilia, a Melili presso Siracusa. Si associa ai depositi terziarii di acqua dolce in varie altre località (Nièvre, Saint-Amand, Siegburg, Nassau, Westerwald, Giessen, ecc.). Si adopera per ricavarne del petrolio, o per abbruciarlo in luogo della torba.

DISPOLINA, $C^{44}H^{44}Az$ (*chim. gen.*). — Nome dato da Greville Williams ad una delle basi che pigliano nascimento nella formazione della chinolina; è isomera colla criptidina, la quale, come è noto, si riscontra tra gli alcaloidi che si ritraggono dal litantrace.

La dispolina si trova tra gli alcaloidi che hanno il punto di bollitura tra 282 e 293° c. Per ottenerla pura occorrono molte operazioni, le quali non essendo bene determinate dall'autore, per ora si tacciono, per riferirle (nel caso che le trovassimo meglio specificate in qualche lavoro successivo) allorquando si verrà a parlare degli altri alcaloidi che sono ingenerati insieme colla dispolina.

DISSILILE o **DIXILILE**, $(C^8H^9)^2 = \left.\begin{matrix}C^8H^9\\C^8H^9\end{matrix}\right\}$ (*chim. gen.*). — Carburo d'idrogeno che si ottiene in piccola quantità quando si fa agire il sodio sul monobromoxilole. È un liquido incoloro ed opalino, che bolle a 290-295°.

DISSOCIAZIONE (*chim. gen.*). — Immergendo una palla di platino incandescente nell'acqua, Grove, sono ormai venti e più anni, osservò che si svolgevano delle bollicelle di gas detonante, provenienti dalla scomposizione di quel liquido. Henry Deville e Debray, in tempi a noi assai vicini, poterono ripetere l'esperimento gettando nell'acqua molti chilogrammi di platino fuso, e ne ebbero lo stesso effetto, ma in grado maggiore. Rendendo poi incandescente colla corrente elettrica un filo di platino immerso nell'acqua, si vedono sempre sprigionare lungo il filo delle bollicelle gasose di ossigeno e di idrogeno. Ora, siccome la temperatura alla quale fonde il platino è minore della temperatura a cui l'acqua intieramente si scompone, dalle citate esperienze manifestamente apparisce che l'acqua comincia a scomporsi prima di raggiungere quel grado di calore che si produce nella sua formazione dalla diretta unione dell'idrogeno coll'ossigeno; e poichè in addietro ciò pareva un paradosso, s'invocò l'*azione di contatto* del platino per darne una qualche spiegazione. Oggi però, in grazia degli studii di Sainte-Claire Deville (1863), noi conosciamo che anche i corpi che posseggono somma renitenza a scomporsi subiscono una parziale scomposizione quando si portano ad una temperatura più bassa, e molto più bassa di quella che raggiungono i loro costituenti nel combinarsi, e tale perciò che per essa i loro costituenti non potrebbero intieramente combinarsi. Un tal fatto venne già contraddistinto da Deville col nome di *dissociazione*; nome universalmente accettato, come quello che abbastanza bene esprime le parziali scomposizioni dei corpi in prodotti meno complessi, oppure affatto indecomponibili, operate dal calore a temperature relativamente assai basse.

Il modo col quale agisce il calore sul vapore acquoso merita una speciale attenzione, e serve a far ben comprendere a chiunque ciò che deve intendersi per dissociazione.

Quando si scalda dell'acqua a temperatura di circa 1000° cent., essa comincia a scomporsi, ma quando la tensione dei due gas (idrogeno ed ossigeno) fattisi liberi ha raggiunto un certo grado, la scomposizione si ferma; ma se si eleva ancora la temperatura di 150° o 250° ricomincia, per arrestarsi di nuovo quando la tensione dei gas prodotti avrà raggiunto un valore maggiore del primo; e così di seguito per ogni data temperatura si ha una *tensione di dissociazione*, che limita la parziale scomposizione che può produrre il calore.

Lo stesso avviene, ma in ordine inverso, raffreddando il vapore acquoso esposto ad una temperatura sufficientemente elevata: diffatti in tal caso trovansi mescolati i due gas ossigeno e idrogeno, che si sono prima dissociati; ma se abbassiamo la temperatura del vapore, i gas separatisi in parte si ricombineranno, di guisa tale che anche la tensione di dissociazione scemerà in proporzione. Seguitando sempre a raffreddare il vapore acquoso, quando la temperatura sarà eguale a quella a cui l'acqua comincia a dissociarsi, i suoi costituenti si troveranno di nuovo ed intieramente ricombinati, talmente che, facendo passare una corrente di vapore acquoso per un tubo fortemente scaldato in un punto, poco riscaldato in altro punto distante dal primo, colà avverrà la scomposizione, qui la ricomposizione dell'acqua, e se si guarderà solamente all'effetto ultimo, parrà che il vapore acquoso non ebbe provata nessuna scomposizione.

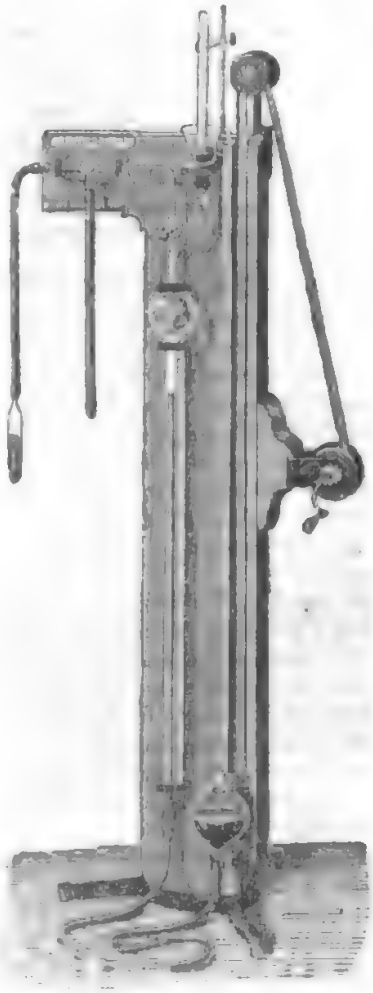
I fenomeni della dissociazione offrono una grande somiglianza con quelli della efflorescenza, tanto che, a giusta ragione, questi ultimi sono ora considerati come effetti semplicissimi della dissociazione dei sali idrati.

Efflorescenza.

Misurando la tensione del vapore d'acqua emesso da un sale idrato in uno spazio vuoto, si riconosce che questa tensione varia colla temperatura, ma per ogni determinato grado di calore ha un determinato e costante valore. Se si scalda poi il sale, la tensione aumenta, ma nel raffreddare il sale sfiorito assorbe con prontezza una parte dell'acqua perduta, e la tensione del vapore diminuisce.

Per verificare sperimentalmente gli effetti della efflorescenza e la tensione del vapore emesso, si deve introdurre in un tubo di vetro una certa quantità di sostanze efflorescenti e un piccolo manometro a mercurio: il tubo devesi stirare con la lampada alla parte superiore, e fatto in esso il vuoto con una macchina pneumatica a mercurio, come quella rappresentata dalla fig. 155 (1), e con la quale si può avere il vuoto perfino al dissotto di $^1/_{10}$ di millimetro, si deve saldare il tubo medesimo spingendo un dardo di fuoco sulla parte stirata. Giova aspettare qualche tempo prima di saldare il tubo, acciocchè il vapor d'acqua che emette la sostanza efflorescente non appena si comincia a fare il vuoto, possa trascinare via o cacciare tutta l'aria dal tubo quando poi si fa agire di nuovo la macchina pneumatica.

Fig. 155.



Per tal modo preparato il tubo, si può essere certi che in esso sono restate solamente traccie insignificanti di aria, e perciò si può procedere avanti nello

(1) La macchina pneumatica di cristallo che nel 1868 si cominciò a costruire di Alvergnat di Parigi, è comodissima per i chimici, poichè, non avendo alcuna parte di metallo, serve a fare il vuoto in apparecchi nei quali si trovano vapori acidi. Questo strumento, come è facile da comprendere anche con semplice ispezione del disegno, si compone di un tubo barometrico terminato alla sua parte superiore da un globo piuttosto grande; la vaschetta di siffatto apparato barometrico è, e deve essere, assolutamente mobile (*vedi* MACCHINE PNEUMATICHE).

La prima idea di fare il vuoto per mezzo della camera barometrica spetta all'*Accademia del Cimento;* ma solo ai tempi nostri il bel concetto fu tradotto in fatto, e coloro che meglio seppero raggiungere l'intento sono stati Geisler (1858) e Alvergnat (1868).

Digitized by Google

esperimento. Dapprima lo si espone ad una costante temperatura tenendolo immerso entro un vaso pieno di acqua, fornito di un *occhio di vetro* nelle pareti, affine di potere con un catetometro osservare il livello del mercurio nel piccolo manometro rinchiuso nel tubo stesso; e si riconosce che, finchè la temperatura rimane costante, rimane costante anche la tensione del vapore acquoso emesso dalla materia effiorescente nel vuoto; ma se poi si fa raffreddare il tubo, la tensione diminuisce, perchè la sostanza torna a riprendere una parte del vapore abbandonato.

Sì fatto ed importante risultamento, come tutto o quasi tutto quello che dobbiamo dire circa l'effiorescenza in questo capitolo, devesi a H. Debray (1868), il quale accuratamente studiò le condizioni del fenomeno, e perciò anche dell'idratazione di una sostanza sfiorita rispetto ad un'atmosfera illimitata. E diciamo atmosfera illimitata, perocchè la pressione dell'aria non esercitando alcuna azione apprezzabile sopra la tensione dei vapori che in essa si formano, un sale sfiorisce allorquando la tensione del suo vapore supera quella del vapor d'acqua esistente in allora nell'aria e alla temperatura dell'esperimento; per lo contrario, un sale sfiorito riprende del vapore acquoso dall'aria, allorquando la forza elastica del vapore contenuta nell'aria stessa è superiore a quella che può emanare in identiche condizioni di temperatura.

Tutti i sali idrati, per conseguenza, possono indistintamente presentare il fenomeno della effiorescenza; e se ciò non fanno molti di essi, ciò dipende dall'essere nell'atmosfera che li circonda la tensione del vapore acquoso maggiore di quella del vapore che nelle stesse condizioni emettono.

Debray ha trovato che la tensione del vapore emanato da un sale effiorescente resta costante ad una data temperatura allorquando si opera con un certo idrato ben definito; ma invece essa varia tutte le volte che si passa ad un altro idrato. Sperimentando il fosfato bisodico, o fosfato neutro di soda del commercio $= Na^2H,PhO^4 + 24Aq$, dapprima ei trovò che la tensione del vapore emesso dal sale è indipendente dal suo stato di effiorescenza: ed infatti, sia che il sale contenesse tutta la sua acqua di cristallizzazione (62°,8 per 100), oppure cinque sesti solamente (53 o 54 per 100), non vi potè notare differenze nella tensione del vapore acquoso. Ma quando l'acqua d'idratazione non superò il 50 per 100 (la proporzione cioè che corrisponde all'idrato con 7 molecole di acqua di cristallizzazione, come si ottiene facendo cristallizzare il fosfato bisodico al di sopra di 31° c.), la forza elastica del vapore fu assai minore che nel primo caso.

Comparando i due diversi idrati, Debray trovò le seguenti differenze nella tensione vaporosa:

Temperatura	Fosfato bisodico contenente da 7 a 12H²O — mm.	Fosfato bisodico contenente un po' meno di 7H²O — mm.
12°,3	7,4	4,8
16, 3	9,9	6,9
20, 7	14,1	9,4
24, 9	18,2	12,9
31, 5	30,2	21,3
36, 4 (il sale fonde)	39,5	30,5
40, 0 (id.)	50,0	41,2

Il fosfato bisodico adunque si comporta sempre nella prima fase della sua scomposizione come un composto d'acqua e di fosfato con 7 molecole di acqua d'idratazione. Questa combinazione si dissocia emettendo vapore acquoso con tensione costante ad una data temperatura, qualunque sia d'altra parte la proporzione di acqua e di fosfato con 7 molecole di acqua che esiste nel sale sfiorito. Terminata questa prima fase, il sale con 7 molecole di acqua si dissocia alla sua volta, ma con una tensione minore.

Laonde manifestamente conseguita, che con l'attento esame della tensione dei vapori dei sali idrati si potrebbe giungere a riconoscere i diversi idrati a cui un medesimo sale può dare origine.

Dissociazione dei cloruri metallico-ammoniacali.

La massima parte dei cloruri metalloidici anche a freddo reagiscono, come è ben noto, energicamente col gas ammoniaco; mentre varii cloruri metallici unendosi integralmente con questo corpo gasoso danno origine a combinazioni ben definite. Alcuni di cotali composti, che si dicono cloruri metallico-ammoniacali, possono abbastanza bene sostenere l'azione del calore; altri, per lo contrario, cedono all'azione di esso, e lasciano ritornare allo stato di libertà il gas ammoniaco. Isambert, altro campione della scuola diretta dal Deville, nel 1868 eseguì importanti ricerche sulla dissociazione dei cloruri metallico-ammoniacali; e servendosi dell'apparato pneumatico di Geissler, costruito dall'Alvergnat, potè determinare rigorosamente la quantità di gas ammoniaco che quei composti possono perdere ad una data temperatura. Le resultanze per tal via ottenute condussero Isambert a formolare leggi identiche a quelle da Debray stabilite per l'effiorescenza dei sali, e che si possono tradurre nei seguenti termini. La tensione che possiede il gas ammoniaco, che va disgiungendosi per opera del calore da un cloruro metallico, è costante per ogni composto determinato (qualunque sia la proporzione della combinazione già scomposta) ad una data temperatura; ma le rapide variazioni della pressione del gas istesso dipendono da un composto differente dal primitivo, dotato di differente tensione, il quale alla temperatura a cui si opera comincia a scomporsi: quindi i cambiamenti saltuarii nella ten-

sione rispondono precisamente ad altrettanti composti definiti, che emettono gas ammoniaco a temperature differenti. Ciò però non avviene che per i composti veri e proprii; invece, esaminando la tensione del gas ammoniaco che va separandosi dalla soluzione acquosa o dai corpi porosi (il carbone per esempio), Isambert trovava, che la tensione non è costante, anzi varia anche alla stessa temperatura; cosicchè nelle macchine, nelle quali il gas ammoniaco si impiega come forza motrice, si ha l'inconveniente che la pressione ottenuta non può essere costantemente la stessa per una medesima temperatura.

Convien meglio addentrarsi in questo importante argomento. Il cloruro d'argento ben disseccato assorbe a 0° tanto gas ammoniaco secco da produrre un composto ben definito ($AgCl+AzH^3$): or bene, questo cloruro di argento ammoniacale manifesta una tensione (di dissociazione) molto notevole anche a temperature piuttosto basse, perchè nell'aria rarefatta perde tanto gas ammoniaco da convertirsi nel composto ($2AgCl+3AzH^3$), il quale possiede una tensione, a temperatura eguale, assai minore.

La tensione del primo composto è =801 millim. alla temperatura di 21° c.; quella del secondo, che contiene la metà meno di ammoniaca, è di circa 95 millimetri. Ora, esperimentando come fece Isambert, si nota diffatti che, fino a tanto che non si è tolta la metà dell'ammoniaca contenuta nel primo composto, la tensione rimane stazionaria a 801 millimetri, ma dopo e quasi ad un tratto diminuisce, e si ferma di nuovo a circa 95 millimetri.

Ecco un altro fatto importante, ma dipendente sempre dalle solite leggi. Facendo passare una corrente di gas ammoniaco alla pressione ordinaria sul cloruro di argento scaldato al di sopra di 20° c. non è possibile ottenere il composto ($AgCl+3AzH^3$), perchè la tensione di dissociazione di questa combinazione a quella temperatura sorpassa 760 millim. Per lo contrario, si può preparare facilmente alla temperatura medesima (+20° cent.) con un conveniente aumento della pressione dell'ammoniaca nello spazio, nel quale l'assorbimento del gas ha luogo. La temperatura rimanendo tra +20° e +65° circa, alla pressione ordinaria non si può ottenere che il composto ($2AgCl+3AzH^3$): perchè la tensione di dissociazione di questo ultimo composto in quella condizione non supera la pressione ordinaria. Con somiglianti esperimenti si può giungere, come Isambert ha saputo fare per molti cloruri, a definire stabilmente la composizione di molte sostanze che si ottengono in condizioni differenti, e sulla formazione delle quali gli sperimentatori non sono apparentemente o in realtà tra loro d'accordo. Valga l'esempio della liquefazione dell'ammoniaca col metodo di Faraday. Per liquefare, come ben si sa, il gas ammoniaco nel ramo del tubo, che si raffredda a 0° c. secondo i diversi chimici, occorrerebbe scaldare a diversa temperatura il cloruro di argento ammoniacale contenuto nell'altro ramo del tubo; ed alcuni assicurano che è necessario fondere il cloruro stesso. Ma la tensione della soluzione di ammoniaca a 0° essendo 3,5 atmosfere, egli è chiaro che per avere la liquefazione del gas bisognerà scaldare il cloruro ad una tal temperatura, che la sua tensione di dissociazione sia maggiore di 3,5 atmosfere. Per il primo cloruro ($AgCl,3AzH^3$) questa temperatura è =40°; per l'altro ($2AgCl,3AzH^3$) passa 90°, e il composto si fonde e si scompone.

Dissociazione dell'acido iodidrico.

L'acido iodidrico si dissocia a temperature che possono essere facilmente determinate; ma la tensione di dissociazione, invece di essere misurata direttamente come nel caso precedente, in questo (secondo le esperienze di Hautefeuille, eseguite con tubi nei quali a pressioni differenti era stato rinchiuso l'acido iodidrico) convien meglio dedurla dal volume dell'idrogeno che il calore pone in libertà.

L'acido iodidrico secco alla pressione ordinaria comincia a scomporsi (dissociarsi) a 180° c.; a 440° la quantità dell'acido iodidrico dissociato non è che di 2,6 per 100; a 700° c. (sempre alla pressione di 760 millim.) sale a 3,4 per 100. Con la pressione aumenta rapidamente la quantità del gas dissociato anche non variando la temperatura. Anzi il platino spugnoso, che agisce certamente condensando il gas, produce l'effetto stesso della pressione: diffatti, sebbene a 180° c. la quantità dell'acido iodidrico dissociato sia tanto piccola da non potersi misurare, pure la presenza della spugna di platino fa sì che la quantità del gas composto giunge all'11 per 100; e a 440° c. sale fino al 19 per 100.

È regola costante nei fenomeni di dissociazione, che un corpo si forma o si scompone ad una medesima temperatura, secondo che la pressione dei suoi costituenti allo stato di libertà è maggiore o minore della tensione di dissociazione per quella stessa temperatura; e per questa ragione, quando si faccia passare sopra spugna di platino, scaldata ad una temperatura determinata, una mescolanza formata di egual volume di gas idrogeno e di vapore d'iodio, la combinazione dei corpi avviene solamente in parte, e la quantità di essi che rimane non combinata è eguale a quella che si avrebbe libera allorquando si facesse attraversare del gas acido iodidrico sopra la spugna di platino riscaldata alla medesima temperatura.

Dissociazione del carbonato di calcio.

Più importante delle ricerche di Hautefeuille circa l'azione del calore sull'acido iodidrico, e più ancora di quelle d'Isambert sulla dissociazione dei cloruri

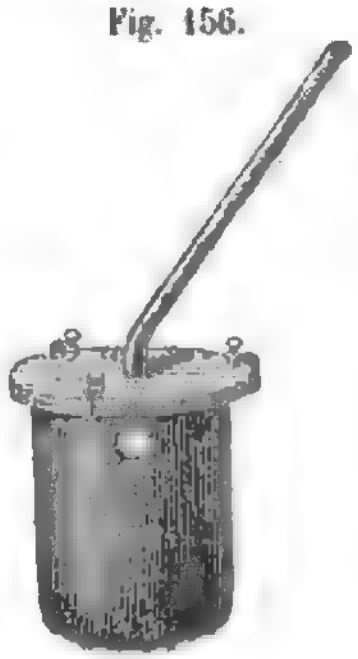
Digitized by Google

metallico-ammoniacali, sono le esperienze eseguite da Debray sul carbonato di calcio, e delle quali dobbiamo tener ora discorso; poichè, meglio che nelle altre, in esse la scomposizione ha luogo a temperature facili da determinare con sufficiente pressione, e perchè si ottiene da un lato una sostanza solida ed assolutamente fissa, e dall'altro lato un gas, la tensione del quale, misurata in uno spazio vuoto, dà subito la misura della tensione di dissociazione.

I limpidi e rilucenti cristalli del carbonato di calcio (spato d'Islanda) esposti al calore rivelano ben presto il principio della loro scomposizione per l'opacamento più o meno pronunziato delle loro superficie luccicanti.

Il carbonato di calcio contenuto in una navicella di platino veniva da Debray intromesso in un tubo di porcellana verniciato, si scaldava in ogni esperienza ad una temperatura determinata e costante, ma diversa da esperienza ad esperienza. A tal effetto ei si serviva di un recipiente di ferro (fig. 156) attraversato da un tubo di ferro, in cui introducevasi l'altro tubo di porcellana: nel recipiente stesso si faceva bollire mercurio, solfo, ecc., e, perchè si condensasse in gran parte la sostanza volatile, il coperchio portava un terzo tubo pure di ferro, piegato in modo da far ritornare nel recipiente la sostanza condensata. Mantenendo per molte ore, ed anche per dei giorni, entro il recipiente ora descritto diverse materie in ebollizione, si potè esporre il carbonato di calcio per tutto il tempo dell'esperimento ad una costante temperatura, che fu di 350° adoperando il mercurio, di 440° collo zolfo e di 860° col cadmio. Facendo bollire lo zinco, per avere la temperatura di 1040° c., ben presto il recipiente di ferro è logorato: e perciò convenne ricorrere ad un apparato di terra scaldato con coke. Si adoperava un cilindro di terra refrattaria, traversato da un tubo orizzontale pure di terra, e il coperchio del cilindro, fornito al solito di un lungo tubo atto alla condensazione dei vapori, lutavasi opportunamente. Il cilindro collocavasi nella parte centrale di un fornello speciale, si cuopriva con lamine circolari e molto grosse di ferro fuso; e le estremità del tubo di porcellana si munivano di maniche metalliche, nell'interno delle quali passava dell'acqua fredda. Le estremità del tubo di porcellana venivano saldate con mastice a due tubi di vetro: uno dei quali, per mezzo di un sottil tubo di rame, metteva l'apparato in comunicazione con un barometro a sifone; l'altro per mezzo di un forte tubo di gomma elastica con la macchina pneumatica a mercurio, con la quale si faceva il vuoto nel tubo, si raccoglieva a piacere il gas che si liberava, oppure si introduceva nel tubo un altro gas.

Fig. 156.



Ecco ora in qual modo procedeva la scomposizione del carbonato di calcio. A 350° c. il carbonato di calcio resistè senza alterarsi; a 440° non si ebbe alcuna sensibile decomposizione; a 860° la scomposizione cominciò a farsi ben apprezzabile; s'arrestò a questa stessa temperatura, allorquando il gas anidride carbonico liberatosi esercitava nell'apparecchio una pressione di 85 millim. di mercurio, ma ricominciava quando si assorbiva questo gas, e si fermò ad a nuovamente tosto la tensione era ritornata a 85 millimetri. A 1040° c. la scomposizione fu ancor più considerevole; e non si fermò insino a che la pressione del gas anidride carbonica posto in libertà non salì da 510 a 520° millim. Allora assorbendo, ossia estraendo il gas a volta per volta che si faceva libero, la scomposizione si fece continua (1). Lasciando raffreddare a poco a poco l'apparato, la calce riprendevasi tutta l'anidride carbonica, e si ricostituiva nell'interno il vuoto. Laonde si deve concludere che la così detta tensione di dissociazione del carbonato di calcio aumenta aumentando la temperatura, ed inversamente scema scemando la temperatura.

La porzione del carbonato di calce scomposta non esercita nessun influsso sopra la tensione relativa alla dissociazione: si potè, infatti, mescolare al carbonato di calcio una certa quantità di calce viva, senza che se ne avesse da notare alcun cambiamento nella tensione. Ed anche introducendo una dose di gas anidride carbonica assai minore di quello che occorrerebbe per la saturazione della calce viva che trovavasi nell'apparecchio, la tensione rimase la stessa, cioè se la temperatura era di 860° la tensione si è mantenuta a 85 millimetri; se la temperatura era di 1040° c. la tensione si conservò eguale a 520° c.

Dissociazione dell'acqua.

La scomposizione (dissociazione) dell'acqua a temperature non molto elevate avrebbe potuto prendersi in altri tempi come un paradosso chimico; ma non solo ciò è stato conseguito e assai facilmente, ma lo studio dei fenomeni relativi alla scomposizione in di-

(1) Questo fatto mette in chiaro l'utilità dell'antica pratica che hanno i fornaciai, i quali gettano dell'acqua nel forno, ove si scompone il carbonato di calcio, in modo da togliere l'anidride carbonica gasosa per mezzo di una corrente di vapore; quindi si determina una più sollecita scomposizione del sale calcareo.

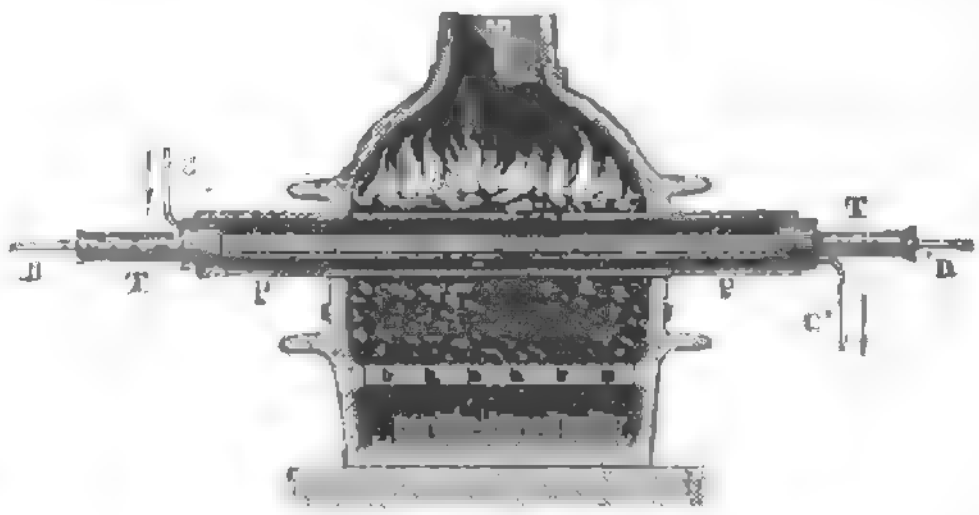
Digitized by Google

scorso, per le importanti conseguenze che Deville ha saputo trarne, segna una bella epoca delle recenti conquiste della scienza nostra.

In diversi modi può dimostrarsi la scomposizione dell'acqua mercè l'unica azione del calore.

In primo luogo si può fare uso di un apparato di Wurtz (fig. 157), formato da due tubi, l'uno contenuto nell'altro; l'esterno e maggiore deve essere di porcellana verniciata; l'interno di terra porosa, ed opportunamente fissato col primo per mezzo di tappi: di guisa tale che due spazii vuoti si hanno, separati tra loro da una parete porosa. Si scaldi l'apparato con un fornello apposito; si faccia traversare per il tubo interno del vapore acquoso; per lo spazio anulare tra i due tubi si lasci passare una corrente di anidride carbonica, e si raccolga il gas che esce dall'apparato in una campanetta lunga e stretta, contenente liscivia di potassa caustica, che deve assorbire tutta l' anidride carbonica.

Fig. 157.



Il gas che per tal modo si raccoglie (circa 1 c. c. per ogni gramma di acqua adoperata) è fortemente esplosivo, e contiene ossigeno e idrogeno, provenienti dalla scomposizione dell'acqua, ossido di carbonio prodotto dalla riduzione dell'anidride carbonica, ed un poco di azoto che viene dall'aria, o dall'anidride carbonica non purissima. È chiaro che una parte del vapore acquoso nell'esperienza ora descritta si è dissociato per la sola azione del calore nel tubo interno; ma facendo un esame più minuto, si riconosce ancora che l'idrogeno per endosmosi passa, attraversando le parti porose del tubo interno, nel tubo di porcellana, mentre con l'ossigeno rimasto nel tubo interno si trova mescolata dell'anidride carbonica che ha attraversato la terra porosa tenendo via opposta a quella dell'idrogeno.

Anche senza tubo poroso si può conseguire la scomposizione dell'acqua; ma in allora si ottiene (tutte le altre condizioni essendo uguali) una quantità di gas quattro volte minore, perchè in tal caso una gran parte dei due gas si ricombina nelle parti meno calde dell'apparato. Questa seconda esperienza è stata eseguita ugualmente dal Deville facendo passare una corrente di anidride carbonica, satura di vapore acquoso, attraverso un tubo di porcellana ripiene di frammenti di porcellana ben puliti, e prima infuocati. Il tubo di porcellana venne portato alla più elevata temperatura possibile in un fornello, in cui la combustione era avvivata da energica ventilazione. Il gas raccolto sulla potassa caustica, sebbene poco in volume (circa 30 c. c. in 2 ore), era molto esplosivo e conteneva:

	1.	2.
Ossigeno	46,1	46,8
Idrogeno	35,4	31,9
Ossido di carbonio	12,0	10,7
Azoto	6,5	10,6
	100,0	100,0

A due cause attribuisce Deville la non totale ricombinazione dell'ossigeno e dell' idrogeno nelle parti men calde dell'apparato; la prima è la ben nota incombustibilità di una miscela gasosa esplosiva, quando in essa si trovino gas inerti (CO^2 e Az); ed oltre questa, che è di natura fisica, altra ve n'è intieramente meccanica, ed è la velocità del misto gasoso che traversa il tubo portato fino al calor bianco, e dalla quale dipende la rapidità del raffreddamento, o del ritorno alla temperatura a cui l'ossigeno e l'idrogeno non si combinano più quando sono disseminati in un gran volume di anidride carbonica.

Nel modo istesso Deville (*Leçons sur la dissociation*, 1864, pag. 59) spiega le resultanze degli esperimenti di Grove, e quelle da lui medesimo conseguite insieme con Debray. Il platino fuso o incandescente dapprima riduce in vapore una piccola quantità di acqua; il vapore fortemente scaldato parzialmente si scompone, in ragione della tensione (di dissociazione) corrispondente alla temperatura del platino; la porzione scomposta (dissociata), il volume della quale è considerevole in proporzione del suo peso, viene ad un tratto raffreddata, perchè tende a salire alla superficie dell'acqua, mentre il platino discende rapidamente, e la rapidità di questo raffreddamento è tale, che una porzione del gas non può ricomporsi. Il gas ottenuto col processo di Grove contiene molto azoto, ed è probabile che la presenza di questo gas inerte si aggiunga alla rapidità del raffreddamento per impedire la ricomposizione degli elementi dell'acqua. E ciò sta in armonia con un altro fatto verificato dallo

Digitized by Google

stesso Deville. Egli infatti non riuscì a dissociare l'acqua facendo passare rapidamente una corrente di vapore acquoso per un tubo di platino fortemente scaldato. L'acqua in tal caso si ricostituisce intieramente, sia perchè non è presente alcun gas inerte, e perchè il molto calore latente del vapore acquoso impedisce il rapido raffreddare della mescolanza gasosa.

Con l'argento e con il litargirio si può pure dissociare l'acqua a temperatura poco elevata. Regnault facendo passare del vapore acquoso sopra l'argento fuso raccolse dell'idrogeno, mentre l'ossigeno rimase disciolto nel metallo liquefatto (che poi presentò il fenomeno del *rocciamento*). L'argento non poteva spiegare certamente in quelle condizioni verun'azione chimica sull'acqua, giacchè, se non fosse altro, a 300° l'ossido di argento si scompone del tutto. Deville pertanto ripeteva l'esperimento, sostituendo il litargirio all'argento, e con ciò faceva conoscere la giusta spiegazione del fenomeno. Egli introdusse una grande quantità di litargirio purissimo in una navicella di platino, scaldata tra 1200 e 1300° c., e posta in un tubo di porcellana traversato da una corrente di vapore acquoso (puro). Il vapor d'acqua passa sul litargirio che si volatilizza, e la corrente gasosa trascina fuori dell'apparato fiocchi di litargirio, e al fine dell'esperienza vide che nel litargirio non si trovava traccia alcuna di piombo ridotto, ma l'ossido aveva rocciato. Rompendo poi il tubo di porcellana, notò che ove la temperatura era stata elevatissima, il litargirio volatilizzato si era unito colla vernice del tubo; nelle parti più fredde e più lontane dal fornello vide fiocchi di litargirio; ma ad un certo punto in cui il calore era stato solamente sufficiente per fondere l'ossido di piombo, trovò un anello metallico di piombo ridotto.

L'acqua, adunque, si era diffatti scomposta in parte di per se stessa nelle parti più calde dell'apparecchio; l'ossigeno divenuto libero si disciolse nell'ossido di piombo fuso, e poi col raffreddamento si separò nel rocciare. L'idrogeno, mescolato col vapore acquoso, non poteva nell'interno del tubo ridurre l'ossido, perchè il metallo ridotto sarebbe stato riossidato subito dall'ossigeno libero; ma quando l'acqua si era intieramente ricostituita, l'idrogeno potè ridurre l'ossido stesso precisamente nel punto ove la temperatura era tanto bassa che la dissociazione non poteva aver luogo: quivi si formò appunto l'anello di piombo metallico.

Lo studio della dissociazione dell'acqua allo stato vaporoso ha dato modo di correggere la così detta *temperatura della combustione*, che era stata determinata sperimentalmente, e trovata maggiore di quello che in realtà dovesse essere. Diffatti nella combustione, verbigrazia, dell'idrogeno nell'ossigeno si ammette che tutto l'idrogeno (1 gr.) s'unisce integralmente con tutto l'ossigeno (8 gr.), e che il calore prodotto in questa combustione sia solamente e del tutto erogato nel riscaldamento del vapore d'acqua; in tal caso con facilità si potrà stabilire la temperatura di combustione dell'idrogeno nell'ossigeno, ossia la temperatura alla quale si suppone venga portato il vapore acquoso.

Secondo Favre e Silbermann, 1 gramma di idrogeno nel bruciare svolge 34,500 calorie, e siccome la capacità calorifica dell'acqua allo stato vaporoso è 0°,475, ed il suo calorico totale è di 637, si ha la seguente eguaglianza:

$$637+(x-100)\,0{,}475=\frac{34.500}{9}$$

dalla quale si desume che $\frac{34.500}{9}$ rappresenta il calore che svolgesi nella formazione di un gramma d'acqua. Ma, siccome indica l'equazione stessa, il calore fa mantenere l'acqua allo stato di vapore (e per questo si richiedono 637 calorie) e riscalda il vapore alla temperatura x°, superiore a quella di 100° c.; ciò che richiede $(x-100)$ 0,475 calorie; per tali ragioni la temperatura di combustione si trova eguale a 6800° circa. Ma se pensiamo che la nostra ipotesi suppone che il vapore acquoso non si scomponga alla temperatura di 6800 c., tosto si conosce l'erroneità del calcolo or ora compiuto; ed invece si riconosce che la combustione dell'idrogeno nell'ossigeno è incompleta, e produce necessariamente una temperatura inferiore a quella prima descritta. La quale temperatura deve certamente dipendere dalla temperatura primitiva dei gas, dalla loro pressione, e anche dalla proporzione dei gas rimasti liberi; giacchè la pressione di questi gas nella mescolanza è eguale alla tensione di dissociazione dell'acqua alla temperatura che si vuol conoscere.

Deville e Debray tentarono di determinare direttamente la temperatura di combustione dell'idrogeno, colando il platino fuso e scaldato alla maggior temperatura possibile nell'acqua fredda, e misurando la quantità di calore che occorreva somministrare al platino per condurlo nello stato di temperatura nel quale si colava. Questa quantità di calore egli è chiaro che dipende dall'un lato dalla diversa capacità calorifica del platino nello stato solido e nello stato liquido; dall'altro dalla temperatura e dal calorico latente relativo alla fusione del metallo stesso. Trovata con l'esperienza la capacità calorifica del platino solido, ed ammesso che quella del platino fuso sia per approssimazione eguale, giunsero a trovare la temperatura di combustione minore di 2500°; cifra che essi ritenevano come massima. Ma le pericolose esperienze che per tale determinazione eseguirono, non dettero resultanze decisive ed attendibili.

Digitized by Google

Deville pensò (ma ancora non ne ha eseguita la prova) che si poteva dimostrare che la vera temperatura della combustione è inferiore a quella teoricamente desunta, misurando direttamente per mezzo di un termometro ad aria la temperatura che si ha nella produzione dell'acido cloridrico, la quale, sebbene dal calcolo fatto nel modo sopra indicato resulti maggiore di 3500°, è insufficiente a fondere il platino.

Infrattanto devesi far molto conto dei resultamenti di Bunsen circa la combustione dei miscugli gasosi nell'eudiometro, e che possono ridursi ai seguenti capi: 1° La vera temperatura di combustione di un mescuglio di idrogeno e di ossigeno puro e secco è circa 2800° c., come presso a poco era stato trovato dai due esperimentatori francesi fondendo il platino con gas umidi, affine di abbassare la temperatura di combustione. A questa temperatura, cioè a 2800° la proporzione dei gas combinati è di $^1/_2$ solamente. 2° La temperatura effettiva della combustione decresce a misura che la proporzione del gas inerte aumenta nel miscuglio; ma la frazione del volume totale del misto gaseso ch'entra in combinazione cresce nello stesso tempo; cioè a dire la tensione di dissociazione diminuisce con la temperatura alla quale è portato il vapore acquoso.

Allorquando noi tratteremo della composizione chimica della fiamma e della distribuzione del calore nel suo interno, vedremo di nuovo come dalle esperienze di Deville, anche prima che da quelle di Bunsen, fosse stato messo in chiaro che la combustione dei gas è di tanto più incompleta, quanto più essa avviene nelle regioni più calde della fiamma (*vedi* FIAMMA).

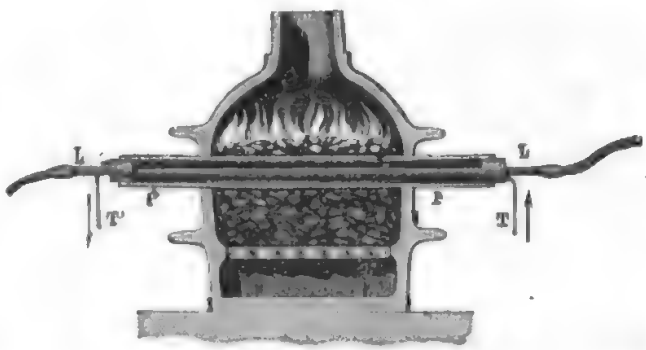
Dissociazione dell'anidride carbonica.

L'anidride carbonica è assai facilmente dal calore scomposta: basta a tale uopo far passare una corrente di tal gas purissimo per entro un tubo di porcellana, piuttosto stretto e ripieno di pezzetti di porcellana, scaldato entro fornello a riverbero alla massima temperatura possibile degli ordinarii fornelli, cioè tra 1200 e 1300° c. Al solito, il gas che esce dal tubo infuocato si raccoglie sulla liscivia di potassa caustica, per toglier di mezzo tutta l'anidride carbonica. In un'esperienza (Deville), in cui l'anidride carbonica usciva dall'apparecchio nella quantità di litri 7,83 all'ora, non fu completamente assorbita dalla liscivia alcalina; e lasciò anzi (nello stesso spazio di tempo) da 20 a 30 c. c. di una mescolanza esplosiva, che componevasi di

Ossigeno	30,0
Ossido di carbonio	62,3
Azoto	7,7
	100,0

Per trovare la ragione della presenza dell'azoto in questa come in alcune altre delle esperienze precedentemente descritte, convien sapere che lo stesso volume di anidride carbonica (cioè litri 7,83) portato a contatto della soluzione di potassa caustica lasciò c. c. 1,4 di gas non assorbito, che componevasi per $^{14}/_{100}$ di ossigeno e $^{86}/_{100}$ di azoto.

Fig. 158.



L'acido carbonico dissociandosi si scinde in ossido di carbonio ed ossigeno libero; i quali insieme uniti costituiscono un misto esplosivo; ma se nelle esperienze or ora descritte non si ricombinano nelle parti più fredde dell'apparecchio, si deve al gran volume di anidride carbonica in cui si trovano disseminati.

Dissociazione dell'ossido di carbonio.

Anche l'ossido di carbonio viene parzialmente scomposto dal calore e ridotto in ossigeno e carbone; ed ecco come a tale intento si giunge.

Deville, riflettendo che con ogni probabilità la scintilla elettrica scompone molti corpi per l'enorme quantità di calore che l'accompagna, pensò che se la scomposizione non era sempre seguita da una ricomposizione dei corpi separatine, dovea attribuirsi in primo luogo al trovarsi subito quei corpi in una corrente gasosa, e in secondo luogo in un mezzo molto freddo. In fatti, egli dice, la massa o il numero delle molecole gasose violentemente scaldate nel momento della scarica elettrica è piccolissimo, a cagione della piccolezza dello spazio infuocato rispetto alla massa gasosa circostante, la temperatura della quale varia appena appena. Si raggiungono tutte queste condizioni, senza l'elettricità, nel modo seguente. Si prende, continua egli, un tubo di porcellana che si colloca in un fornello, in cui si possa produrre una temperatura elevatissima; si chiudono le estremità di questo tubo (fig. 158) per mezzo di

Digitized by Google

tappi di sughero con due fori. Per uno dei fori di ciascun sughero si fa passare un tubetto di vetro che da una parte serve a condurre il gas nel tubo di porcellana e dall'altra a farlo uscire dall'apparato. Negli altri due fori si può adattare un tubo sottile, disposto lungo l'asse del tubo di porcellana, di ottone inargentato, di 8 millimetri di diametro, attraversato costantemente da una rapida corrente di acqua fredda. Infine due piccoli trammezzi di porcellana biscotta separano nell'interno le parti del tubo, che devono essere scaldate, da quelle che sporgendo fuori dal fornello restano quasi fredde.

Tutto disposto nella guisa descritta, si fa passare nel tubo di porcellana una corrente di ossido di carbonio puro e secco, con una velocità di 4 a 6 litri circa di gas per ora. Il gas che esce dal tubo passa in un apparato a bolle di Liebig con potassa caustica, o con acqua di barita; ma non si ha segno di anidride carbonica che quando il tubo sia portato al color rosso vivo. Si forma a quella temperatura dell'anidride carbonica, e nel tempo stesso si depone del carbone in tale stato da parer nero fumo sulle pareti del tubo freddo di ottone inargentato. L'ossido di carbonio si è adunque scomposto in carbonio ed ossigeno; ed almeno una parte di questo ha servito a convertire l'ossido di carbonio in anidride carbonica.

Di tal guisa, aggiunge Deville, in uno spazio ristretto si ha una superficie cilindrica di porcellana violentemente scaldata, ed una superficie concentrica di ottone freddissima; le molecole dell'ossido di carbonio che si scaldano nelle parti inferiori del tubo di porcellana, dopo essersi parzialmente scomposte in ossigeno e carbonio, si elevano rapidamente; ma la corrente incontra la parete fredda e rugosa del tubo di ottone, e le particelle del carbone ad essa aderiscono. Da questo momento in poi le particelle del carbone divenute fredde sfuggono all'azione dell'ossigeno e dell'anidride carbonica che può essersi formata. Per mostrare tutta la verità di questa spiegazione, basta notare che le particelle del carbone si trovano solamente sulle parti inferiori del tubo di ottone, perchè esse solamente ricevono l'urto delle molecole gasose nel momento in cui si elevano a motivo del riscaldamento che subiscono in contatto delle pareti inferiori del tubo di porcellana.

Dissociazione dell'anidride solforosa.

L'apparato descritto per la dissociazione dell'ossido di carbonio serve egualmente per quella dell'anidride solforosa; solamente il tubo, pel quale è raffreddato dall'acqua corrente, deve essere ricoperto da uno strato grossetto di argento puro; il quale metallo resiste inalterato non che a 10° c., anche a 300° c. in contatto del gas solforoso. Scaldato il tubo di porcellana a 1200° c., si fa per esso attraversare dell'anidride solforosa secca e pura per qualche ora, e alla fine dell'esperimento si trova il tubo argentato che è molto annerito alla superficie per la formazione del solfuro di argento, e coperto di uno strato di anidride solforica; che, come è ben naturale, attrae l'umidità e cade subito in deliquescenza.

Adunque anche l'anidride solforosa, considerata per molto tempo indecomponibile per la sola azione del calore, è da questo agente scomposta in solfo ed ossigeno, il quale alla sua volta si unisce a parte dell'anidride solforosa non iscomposta, producendo l'anidride solforica.

Dissociazione dell'acido idroclorico.

Deville, ricuoprendo il tubo argentato del solito apparato con tintura di laccamuffa ed operando coll'acido cloridrico secco e puro, come coll'anidride solforosa, sperò di avere il decoloramento della tintura stessa per opera del cloro posto in libertà; ma sia perchè il cloro fosse in troppo piccola quantità, sia che troppo debole sia la sua azione sulla laccamuffa seccata, essa, invece di scolorarsi, arrossò. Ma amalgamando leggermente la superficie del tubo argentato ei poteva verificare che si forma un poco di cloruro d'argento e di mercurio: diffatti, bagnando le pareti di quel tubo con ammoniaca, anneri, e l'ammoniaca disciolse un poco di cloruro d'argento. D'altra parte si potè raccogliere qualche centimetro cubo di gas infiammabile contenente moltissimo idrogeno.

Ma, in conclusione, l'acido cloridrico anche a 1300° non subisce che una lieve dissociazione.

Non è fuori di luogo avvertire che, facendo scoccare delle scintille elettriche attraverso i tre gas, di cui ci siamo occupati (CO^2—SO^2—ClH), si hanno gli stessi effetti conseguiti da Deville; e quindi è giustissima l'idea ch'ei si era formato del modo di agire della scintilla elettrica sui corpi che può scomporre.

Tra i fenomeni della dissociazione e quelli della vaporizzazione esiste un'intima analogia che non poteva sfuggire al sagace scienziato che a giusta ragione può dirsi fondatore di questo nuovo ramo di ricerche fisico-chimiche.

Come la tensione massima dei vapori che emette un liquido contenuto in uno spazio limitato è costante ad una data temperatura, così è, come abbiamo visto, della tensione di dissociazione; e ambedue crescono col crescere della temperatura, e tanto più rapidamente quanto più la temperatura è elevata. Diffatti le curve delle tensioni di dissociazione dei cloruri metallico-ammoniacali somigliano nella loro forma le curve delle tensioni del vapore dell'acqua e dell'alcole, di guisa tale da potersi qualche volta soprammettere le une alle altre. Se si abbassa la temperatura, una parte del liquido vaporizzato si condensa; nella guisa medesima, abbassando la temperatura, una parte del gas ammoniaco separatosi dal

cloruro metallico si ricombina; e in tutti e due i casi la tensione massima prende il valore corrispondente alla temperatura attuale.

Si può evaporare intieramente qualunque peso di un liquido, purchè si tolga via di mano in mano il vapore che preme sul liquido stesso; nello stesso modo si può scomporre intieramente un peso qualunque di carbonato di calcio, assorbendo l'anidride carbonica di mano in mano che si svolge. Si può con la compressione ritornare allo stato liquido il vapore formatosi senza abbassare la temperatura; parimente si riforma il composto dissociato aumentando la tensione a tenendo ferma la temperatura.

Infine, come la condensazione di un vapore è sempre accompagnata da calorico che si fa libero, mentre la formazione del vapore indica assorbimento di calorico; così si ha calorico libero nella combinazione diretta di due corpi, mentre viene assorbito calore nella dissociazione del composto.

In conclusione, i corpi che sembrano uniti tra loro *per la più potente affinità*, sotto l'influsso del calore si sciodono nei loro costituenti, e le leggi che governano tali scomposizioni sono identiche a quelle che presiedono alla volatilizzazione.

Oltre la spiegazione delle esperienze di Grove e di quelle di Regnault sulla scomposizione dell'acqua operata dall'argento, ben altre applicazioni si sono fatte delle cognizioni che si hanno intorno i fenomeni della dissociazione, per ispiegare razionalmente molte reazioni chimiche fin qui oscure od inesplicabili. — Deville non è, per esempio, alieno dall'ammettere che nella preparazione del potassio con l'antico metodo di Gay-Lussac e Thenard possa avvenire una parziale dissociazione della potassa nei suoi elementi; e con tale supposizione sarebbe tolta ogni difficoltà nello spiegare come in quel caso si liberi il potassio.

Come si è veduto in altro luogo, *l'azione di massa* ammessa da Berthelot per ispiegare i fenomeni di reazione inversa, sta in contraddizione con i moderni principii della scienza; e lo studio dei fenomeni di dissociazione ha contribuito appunto a tale successo.

È noto che i solfuri sono scomposti dall'anidride carbonica, ed all'inverso i carbonati possono essere scomposti dall'acido solfidrico. Diffatti, facendo passare una corrente di acido solfidrico in una soluzione di un carbonato solubile, una certa quantità di anidride carbonica viene posta in libertà; e poichè questo gas si trova in un'atmosfera che non contiene punto di questo gas medesimo, bisogna almeno in parte vi si diffonda; e se si rinnova continuamente l'atmosfera del gas solfidrico, come avviene appunto facendo traversare una corrente di un gas per una massa liquida, lo stesso effetto si riproduce fino a che il carbonato non è intieramente scomposto. Deville soggiunge che « l'acido solfidrico è fisso in un mezzo formato della sua propria sostanza, e che l'anidride carbonica è volatile nello stesso mezzo; quindi quest'ultima deve essere cacciata via ». Ragionando nello stesso modo, si spiega benissimo la scomposizione dei solfuri solubili mercè l'azione dell'anidride carbonica.

E la trasformazione dei carbonati acidi in carbonati neutri per opera di una corrente continua di un gas inerte (Gernez) che cos'è altro se non che una conseguenza naturale di un fenomeno di dissociazione? Ed invero, avendo i carbonati acidi la loro minor tensione di dissociazione alla temperatura ordinaria, l'anidride carbonica dovrà diffondervisi continuamente al di sopra della soluzione; e la decomposizione si fermerà quando tutto il sale acido sarà convertito in sale neutro, perchè i carbonati neutri alla temperatura ordinaria hanno una tensione eguale a 0°. E che i carbonati acidi abbiano una speciale tensione di dissociazione quando sono sciolti nell'acqua anche alla temperatura ordinaria, si riconosce esponendo nel vuoto una dissoluzione di questi corpi, in fondo alla quale si trovi del sale in eccesso; nel qual caso avviene una effervescenza vera e propria, dovuta alla evoluzione dell'anidride carbonica.

Gl'ioduri ed i bromuri vengono scomposti dall'acido cloridrico a temperatura elevata; mentre i cloruri si possono convertire in bromuri o in ioduri valendosi dell'azione degli acidi bromidrico e cloridrico parimente a temperatura elevata; ed anche queste reazioni inverse ricevono la loro naturale spiegazione dalle cognizioni relative ai fenomeni di cui ci occupiamo (Hautefeuille, 1867).

In fine, ai fenomeni di dissociazione si possono ravvicinare le trasformazioni isomeriche del cianogeno e dell'acido cianico (Hautefeuille e Troost). L'acido cianurico, come è ormai ben noto, si converte in acido cianico ad una data temperatura, e la trasformazione cessa allorquando la forza elastica dell'acido cianico sciolto si ha raggiunto un valore determinato, detto *tensione di trasformazione*, relativa alla stessa temperatura sopra indicata.

DISTILLAZIONE (*chim. gen.*). — La distillazione è quella operazione mediante la quale un corpo volatile, per un disequilibrio di temperatura che si produce artificialmente tra il recipiente in cui è contenuto ed altro recipiente annesso, passa allo stato vaporoso dal primo per ricondensarsi in liquido nel secondo: tale disequilibrio è condotto in modo, che la temperatura del vaso evaporatore è costantemente più alta di quella del vaso collettore.

Differisce dalla sublimazione in ciò, che la distillazione suole essere pei corpi liquidi o liquefacibili, che fanno passaggio da un recipiente ad altro; mentre colla sublimazione il corpo che vaporizza è solido, e si condensa solido in qualche parte meno fredda dello stesso recipiente.

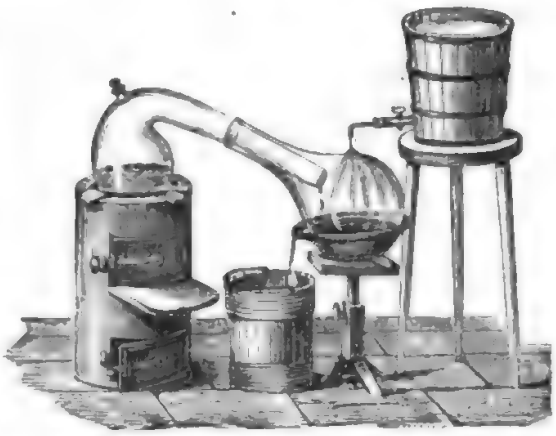
La distillazione è importantissima per separare parecchie sostanze tra di loro; le volatili dalle fisse; le più volatili dalle meno; e giova frequentissimamente nei laboratorii di chimica, come mezzo efficace di purificazione e di analisi, ma torna pur anco utilissima in parecchie industrie.

Vi ha poi un'altra specie di distillazione, vantaggiosa quanto la prima, e che dicesi *secca*, la quale veramente non è volatilizzazione e condensazione di sostanze vaporabili, ma corrisponde ad una decomposizione di corpi fissi, o di corpi che sono decomponibili avanti il grado di calore in cui vaporizzano; decomposizione per cui pigliano nascimento prodotti volatili, gasosi o vaporosi, de' quali o parte o tutti sono condensati nel collettore.

Già in quest'Opera fu trattato di taluno degli usi più notevoli della distillazione umida e secca, tanto per le ricerche analitiche quanto per le applicazioni, come fu in Acqua, Acque distillate, in Acque del mare e salse rese potabili, in Alcolati, in Alcole (*industr.*), in Boghè, in Benzina, ecc.; e nei luoghi opportuni se ne dirà di altri coi debiti particolari; per cui non c'intratterremo qui a discorrere sulla distillazione considerata come argomento industriale, mentre ci fermeremo a farne parola come di un'operazione di grande sussidio per le ricerche chimiche, le purificazioni delle sostanze, e le loro separazioni.

Distingueremo la distillazione adunque primamente in *umida* e *secca;* e ciascuna di esse in più maniere, secondo il modo di eseguirle ed i risultati che s'intende di ottenerne. Divideremo adunque la distillazione *umida* in *semplice*, *a reflusso*, *frazionata*, *per intermezzo separativo* e *nel vuoto;* la *secca*, in *distillazione bianca* e in *distillazione carbonosa* o *nera*. Non intendiamo con ciò di avere a descrivere tutte le varie foggie dell'operazione, ma solo le più consuete e generali; dacchè, qualora avvenga che si abbia da accennare a qualche caso affatto speciale di condurla, se ne ragionerà ove abbisogni.

Fig. 159.

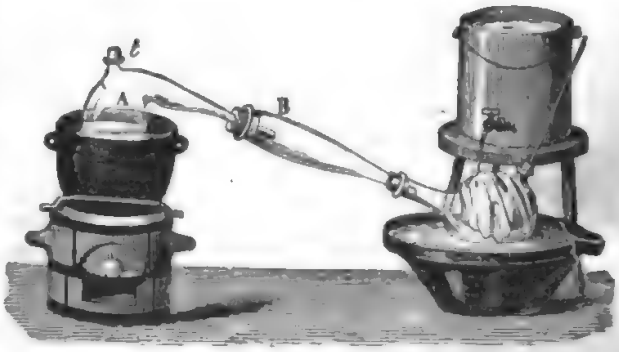


Distillazione semplice nelle storte. — L'apparecchio usato per la distillazione semplice è un congegno di due o tre pezzi, congiunti insieme in modo che la parte vaporizzata non abbia da uscire per le giunture; una delle quali contiene il liquido da distillare, e le seguenti fanno da condotto e da condensatore pel vapore che ritorna in liquido.

Tali apparecchi o constano di una storta, tubulata o no, secondo i casi, unita ad un pallone, con intermezzo talvolta di un terzo pezzo detto allunga; ovvero di una caldaia, di un coperchio a forma di berretta a lungo becco, e di una canna che si torce a spira, o di altro congegno adatto, che si sviluppi o stenda in modo da avere una larga superficie per non molta capacità.

La figura 159 è l'apparecchio più semplice ed uno de' più usuali per la distillazione nei laboratorii. La storta è tubulata, e la tubulatura è chiusa da tappo smerigliato di vetro; il pallone che le sta unito, si refrigera di continuo sotto lo zampillo dell'acqua che discende dal secchio sovrapposto.

Fig. 160.



Ogni qualvolta però il vapore possegga molta diffusibilità o si formi a temperatura piuttosto elevata, di guisa che non convenga che il punto di uscita si trovi troppo vicino a quello di condensazione immediata, si sopperisce coll'aggiunta di un'allunga, che si tiene, o no, refrigerata di continuo.

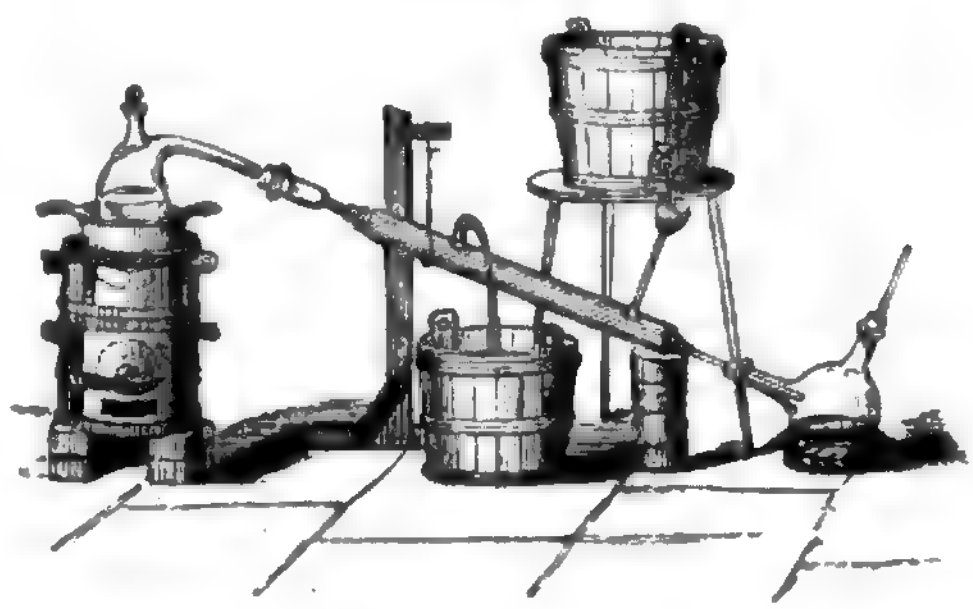
L'allunga comune suole essere fusiforme, ossia alquanto rigonfiata nel mezzo, e che gradatamente si restringe ai due estremi. Da un lato riceve il collo della storta, e nell'altro essa è ricevuta, ossia

Digitized by Google

entra nel collo del collettore (fig. 160). Non è refrigerata che dal continuo mutarsele intorno dell'aria circostante, dacchè per la sua conformazione non potrebbesi sottrarle calore col mezzo di acqua fluente che le scorresse sopra rinnovandosi senza interruzione. Se ciò si facesse, l'acqua l'accompagnerebbe in parte nella china, e s'infiltrerebbe fino dentro il pallone, e si verserebbe col prodotto che si raccoglie.

L'allunga refrigerata è quale si rappresenta nella fig. 161. Tale congegno fu immaginato dal Liebig. Si compone di una canna di vetro di ugual diametro per la lunghezza, contenuta in astuccio di latta o di zinco, ed anche di vetro. L'astuccio è cilindrico, di maggiore diametro della canna, tanto che rimanga un certo intraspazio tra l'interno di esso e l'esterno dell'altra, saldato ciascuno estremo ad un collo più stretto; i due colli portano per ciascuno un sovero pertugiato, per cui passa la canna a sfregamento ed a perfetta tenuta. Verso l'estremo declive od inferiore dell'astuccio è saldato il lungo collo di un imbuto; verso l'acclive o superiore una cannuccia piegata ad arco o trabocco, e con tale disposizione, che il punto più alto di questa rimanga a livello sottostante del calice o parte conica ed amplificata dell'imbuto. Così ordinate le cose, si fa cadere da un secchio uno zampillo continuo di acqua fredda per l'imbuto nell'intraspazio tra l'astuccio e la canna od allunga; l'acqua entrando caccia l'aria pel trabocco, e va empiendolo, finchè giunta alla parte più elevata, e spinta sempre innanzi, scaturisce e cade fuori per l'uscita. Rinnovandola perennemente, porta via nel passaggio il calore che la canna riceve dalla materia vaporizzata che l'attraversa, la costringe a condensarsi, e perciò a fluire in liquido dentro il pallone annesso.

Fig. 161.



Occorre in qualche caso di distillazione semplice che si osservi il crescere graduato della temperatura nel residuo che non peranco vaporizzò dalla storta; in allora la tubulatura porta un sovero in cui è innestato un termometro, la cui asta esce fuori in tal punto da potersi leggere il grado a cui il liquido può salire nella bollitura, ed il cui bulbo si sprofonda fino a rimanere coperto dal liquido per tutto il tempo occorrente all'operazione. La figura 162 rappresenta una storta con pallone, nella tubulatura della quale fu posto lo strumento misuratore, conforme alle indicazioni che abbiamo date.

Le giunture o sono masticate, o si connettono a sfregamento smerigliato, o sono avvolte di carta incollata od albuminata, od unite con liste di vescica o di budella, ammollite con acqua e legate con ispago. Quando ciò sia, in modo che non concedano via allo sfogo dell'aria interna che si dilata, o dei gas che si possono sviluppare dal liquido in ebollizione, fa d'uopo che il pallone o collettore sia tubulato, e porti nelle gole o tubulature un sovero, od un turacciolo di gomma elastica pertugiato, e con un lungo cannellino nel pertugio, come si vede nella fig. 161 già citata. Senza l'accennata precauzione, l'aria od il gas non trovando spazio in cui espandersi a norma del proprio dilatare o svilupparsi, produrrebbe una tensione crescente e gagliarda nell'interno, d'onde lo scoppio dei recipienti, e d'onde anche un ritardo nella distillazione, per la pressione accresciuta. Se poi non importa che le giunture rimangano chiuse ermeticamente, quando non arrechi danno la perdita di un poco della materia vaporizzata,

Fig. 162.

può bastare che il collo della storta o dell'allunga sia introdotto fino quasi a combaciamento nel collo del pallone, lasciandovi un sottile intervallo per la comunicazione tra l'interno e l'esterno; ma nel caso che il collo entrante fosse di diametro troppo minore del ricevente, si suole intrapporvi del cotone cardato, che faccia da chiusura imperfetta (vedi fig. 159 citata).

Digitized by Google

Lo scaldamento della storta si eseguisce a norma della natura delle sostanze distillabili, od a fuoco diretto, od in bagno di sabbia, di cenere, di lega metallica, o di olio o d'altro grasso, o di acqua: comunque sia il mezzo prescelto per la somministrazione del calore abbisognevole per la distillazione, farà d'uopo regolarlo con debita cautela. L'operazione eseguita a fuoco nudo è pericolosa e di malagevole governo, perchè la storta può crepare facilmente, sia che la qualità del vetro non resista molto ai disequilibrii di temperatura, o si ammollisca quando il calore si debba inalzare di troppo, o sia indotto a fendersi ricevendo una lingua di fiamma che si susciti da carbone mal cotto. Per conseguenza a sicurezza maggiore si preferiscono i bagni di sabbia e di cenere; se non che per quei casi in cui torni necessario veramente il fuoco diretto, è prudenza che il fondo della storta sia spalmato di un luto argilloso, che fa l'ufficio di bagno, impedisce il contatto diretto del fuoco col vetro, nè si oppone ad un'azione efficace di quello, perchè di sottigliezza sufficiente (*vedi* LUTI).

I bagni liquidi si usano per le distillazioni a temperatura non troppo elevata, ed offrono il vantaggio di essere scaldati a temperatura costante, purchè si usi una sorgente calorifica di alimento uniforme per la quantità e qualità del combustibile. Si ottiene l'effetto con becchi di gas, o con lampade a spirito, dette a livello costante, di cui si parlerà in quest'Opera, allorquando si descriveranno le diverse maniere di LAMPADE.

Quando si abbiano da operare distillazioni di liquidi densi, che vaporizzano a grado di calore piuttosto elevato, e che nel bollire producono sussulti, è indispensabile che si osservino particolari cautele. Applicando il fuoco sotto la storta, cioè nella parte più bassa, ivi il vapore che si forma rimarrà sottomesso ad una pressione maggiore dell'ordinaria, per la colonna del liquido soprastante; perciò incontra ostacolo a sprigionarsi, e si accumula e si scalda fino ad acquistare una tensione sufficiente a superare l'ostacolo. In allora si svolge in isbuffo che solleva il liquido, e in tale atto produce un sobbalzo, per cui lo strato si solleva e ricade, con rischio evidente di rottura. Per evitare l'inconveniente, si usano due maniere. La prima consiste nell'introdurre nella storta pezzetti di vetro o fili di platino, con che il vapore mentre si forma va staccandosi in minute gallozzoline, le quali attraversano il liquido senza sussulto; la seconda, nel costruire il fornello di scaldamento, conforme ad una particolare disposizione. Consta il fornello di una grata a doppia scodella, col fondo forato a disco, e le pareti si compongono di lamine distanti, onde tra lamina e lamina intercede uno spazietto non occupato. Collocandovi la storta, questa ha il fondo o culo scoperto al di sotto della grata, onde gettando bragie accese fra le doppie pareti, il fuoco scalda all'intorno la pancia, ma non la parte inferiore. Per conseguenza il vapore si forma contiguo alle pareti interne del recipiente, ed in una zona non troppo lontana dalla superficie, e con ciò si sprigiona con minore impedimento, e la bollitura succede tranquilla, senza che sia accompagnata da moti sussultorii. La fig. 163 rappresenta il fornello congegnato come si disse, ed è adoperato principalmente per la distillazione dell'acido solforico, nei laboratorii.

Fig. 163.

Avvertenze generali per la distillazione nelle storte. — Occorre che si osservino più diligenze in questa operazione; cioè: 1° che i recipienti ed altri pezzi con cui si compone l'apparecchio totale siano puliti nell'interno, e possibilmente nuovi, lavati con alcole, con acqua, indi seccati; 2° che siano di vetro non piombifero, e non intaccabile per nulla dalle sostanze da distillare; 3° che loro si dia un calore regolato, acciò la bollitura del liquido non proceda tumultuosa, con ispruzzi che trapassino la piegatura del collo o si slancino fino all'altezza della curvatura; 4° che non si empiano di troppo, per non incorrere il pericolo dei facili trabocchi; 5° che si dia tale inclinazione al collo da agevolare lo scolo del vapore liquefatto; 6° che non siano in luogo esposto a correnti di aria fredda, acciò il vapore non si condensi prima di avere oltrepassato il punto di piegatura, o non accada qualche crepatura nelle parti più calde; 7° che la refrigerazione si conduca più o meno rapida, o con acqua più o meno fredda, conforme alla espansibilità del vapore: pe' liquidi molto volatili, come l'etere od il solfuro di carbonio, giova che nel secchio o serbatoio dell'acqua fluente si tengano pezzi di ghiaccio in disgelo, ed anche che si circondi il pallone di ghiaccio pesto; 8° finalmente è da avvertire che nell'introdurre il liquido nella storta si deve curare che scenda fino verso al fondo, perchè non spruzzi, non imbratti le pareti per cui deve passare il vapore ó fluire nel condensarsi. Se la storta è tubulata, il collo dell'imbuto caricatore si protenderà molto al di sotto della piegatura del collo;

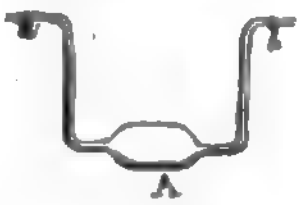
Digitized by Google

se non è tubulata, il collo dell'imbuto deve arrivare fino al di sotto della curva onde si piega il collo della storta stessa, di modo che non la bagni al di sotto della linea, in cui, collocata a posto, avesse piuttosto a colare verso il collo che verso la pancia (fig. 164).

Se il liquido che distilla fosse volatilissimo, da non conservare la liquidità a temperatura comune, quando s'inalza di qualche grado al di sopra dello zero, in allora la distillazione si opera senza sussidio di sorgente calorifica, bastando il calore della temperatura circostante. Il disequilibrio termico si ottiene semplicemente colla sola applicazione del freddo intorno al collettore, che, piuttosto di avere la forma di un pallone, ha quella o di un tubo a tre lati a rettangoli con quello di mezzo rigonfio ad ampolla (fig. 165), ovvero di un tubo ad U, o bicorne; e ciò perchè senta più prontamente gli effetti della refrigerazione, la quale si ottiene con un misto di sale e di ghiaccio pesto, o con taluna delle altre mescolanze frigorifere che sono note (*vedi* FRIGORIFERE MESCOLANZE). Nella fig. 166 si vede un apparecchio nel quale si condensa lo stillato entro un tubo ad U, immerso in bicchiere con materia frigorifera, tranne che la distillazione ivi apparisce eseguita coll'applicazione del calore.

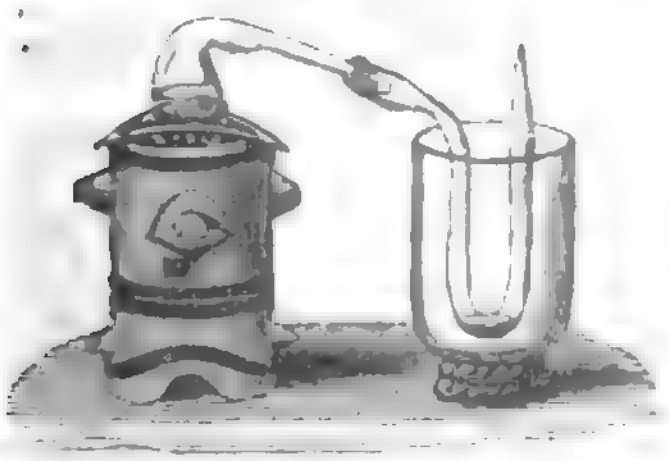
Fig. 164.

Fig. 165.



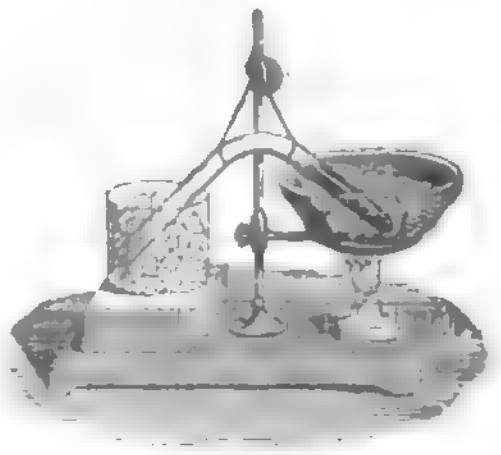
Distillazioni a freddo o poco presso sono eziandio quelle che furono immaginate dal Faraday per la vaporizzazione e condensazione dei vapori o dei gas, che non sono condensabili che sotto pressioni gagliarde, o con freddi potenti. Così avendosi idrato di cloro in cannello a gomito, molto robusto e sigillato a lampada, e tuffandone un braccio (quello che contiene la sostanza) in acqua tepida (a 35° c.), poi tenendo immerso l'altro in mescolanza frigorifera, il cloro distilla e si raccoglie liquido nella parte raffreddata (fig. 167).

Fig. 166.



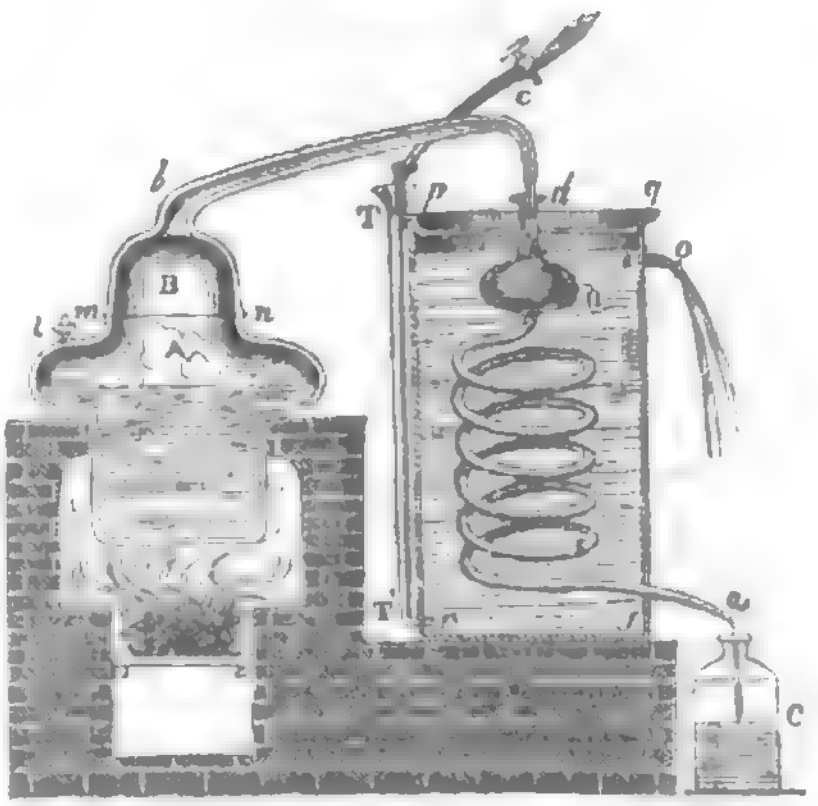
Distillazione semplice in alambicco. — La distillazione semplice negli alambicchi è delle più comuni; o per ottenere acqua pura (acqua stillata), o per la rettificazione dell'alcole, o per estrarre le essenze e fabbricare le acque aromatiche, o per altre operazioni somiglianti, colle quali s'intende a separare il liquido volatile dalle parti fisse, procedendo senza intermezzo, o con qualche intermezzo.

Fig. 167.



L'alambicco consta della caldaia A (fig. 168), del capitello B, e del serpentino O. Al serpentino va unito il refrigerante, che è un tino capace di contenerlo TT', ed un vaso collettore C, in cui stilla il prodotto condensato. Primitivamente ebbe una forma più grossolana, come appare dalla figura seguente

Fig. 168.

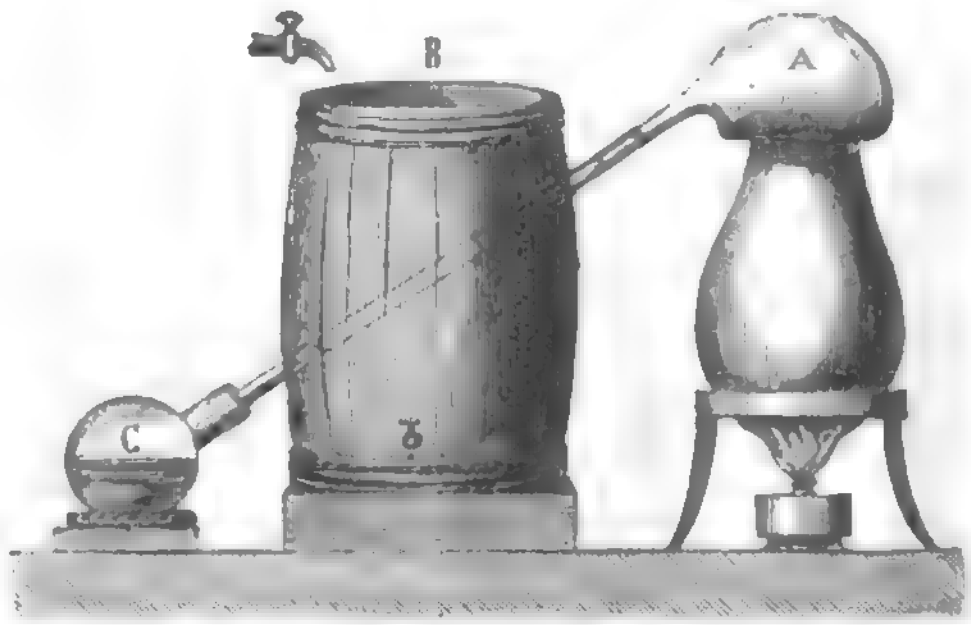


Digitized by Google

(fig. 169), come pure susseguentemente, e più in questi ultimi tempi fu variamente costrutto e modificato a seconda delle materie da distillare e dello scopo da conseguire. In questo luogo non ci occuperemo dei mirabili strumenti immaginati e costrutti per diversi usi industriali, dacchè ne fu discorso ampiamente in ALCOLE (*industr.*) dalla pag. 496 alla 529 del vol. I di quest'Opera, non che nel vol. III alla pag. 109, e si avrà occasione di ritrattarne in altri articoli, parendoci sufficiente che qui si discorra de' lambicchi usuali dei laboratorii.

La figura riportata (fig. 168) fornisce il modello di un buon alambicco, de' comuni, se non dei più perfetti. L'intero strumento è di rame, stagnato nell'interno con buona stagnatura, scevra di piombo al possibile; la cucurbita A, portata da fornello adatto, ha forma cilindrica nella parte inferiore, e si allarga verso l'alto in isferoide schiacciata, per restringersi in una gola, di diametro meno largo che non la parte cilindrica inferiore. Da un lato porta una tubulatura che si chiude a vite, per versare il liquido da distillare, e trarne fuori i residui dopo la distillazione. Nella bocca *m n* coll'orlo un po' ingrossato riceve il capitello B, d'onde sorge il collo *b*, il quale si piega e s'inalza acclive; indi ripiegasi in *e* ad angolo retto e congiungesi in *d* a sfregamento, e con anello a vite, col serpentino. Il tino che lo contiene è ad afflusso continuo d'acqua, la quale si muta, scendendo la fredda fino al fondo *n*, recatavi dalla canna TT', ed uscendo la calda pel trabocco *o*.

Fig. 169.



Le giunture si sogliono otturare con liste di carta bianca, spalmata di colla, che vi si stendono sopra e vi si calcano accuratamente.

Per la disposizione della parte superiore della caldaia e del collo del capitello, le spume che talvolta si formano a galla del liquido che distilla, e gli spruzzi lanciati dalle bolle del vapore ricadono necessariamente nella caldaia stessa, sia che si formino ad un'altezza la quale non oltrepassi gli orli del capitello, sia che s'introducano fino nel collo, perchè rimanendo liquide tendono a cadere al basso e scivolano lungo la declività e retrocedono.

Il fuoco, che si applica direttamente, vuol essere mantenuto in quel grado che basti ad una bollitura allegra e non di più; la distillazione dev'essere sospesa quando due terzi, tre quarti o più del liquido è passato, affinchè il fondo della cucurbita non rimanga a secco, o quasi, nè si abbrostiscano e carbonizzino le materie fisse residue; lo stillato dev'essere raccolto con certe cautele, quali sono convenienti per la natura del liquido. Se distillasi acqua, si getta la prima porzione, che fa da lavacro al collo ed al serpentino; se spirito di vino, si raccolgono in vasi separati le prime porzioni dalle susseguenti, perchè quelle più ricche della parte alcolica, e queste più acquose.

Alcune modificazioni utili all'alambicco furono recate dal prof. P. Piazza per quello che fece costruire ad uso del laboratorio di chimica organica nell'Università di Bologna, e di cui riportiamo il disegno gentilmente concessoci. Nella figura 170 si vede l'apparecchio col suo capitello ed il serpentino annesso. Tra la tinozza che contiene il serpentino e il collo della caldaia intercede un tubo conduttore C, pel quale l'acqua refrigerante comunica colla caldaia suddetta, mediante la chiave D, che si apre o chiude a volontà. Quando si distilla acqua, tenendo più o meno aperta la chiave, l'acqua superficiale della tinozza, che vi si mantiene a temperatura di 70°, discende nella caldaia, e perciò l'alimenta in proporzione di quella che passa in distillazione. Così si ottiene il doppio vantaggio di non avere a ricaricare con acqua fredda, e di mantenere ad un'altezza costante il liquido in ebollizione.

Oltre a ciò, la caldaia porta un galleggiante in A con asta graduata (vedi fig. 171), che giova per indicare il livello dell'acqua. Per la sua lunghezza è tale, che quand'anche sia abbassato fino allo 0° della graduazione, la caldaia contiene ancora 28 litri del liquido, e dà indizio del tempo occorrente a ricaricare, acciò la distillazione non proceda fino a secco. B è una sferoide piena d'aria che rende lo strumento specificamente più leggiero dell'acqua.

Sebbene nei casi più frequenti si scaldi a fuoco nudo, tuttavolta succede che devesi preferire qualche via intermedia, o del bagno maria, o del vapore di acqua; se procedesi col bagno maria, la cucurbita dell'alambicco sarà contenuta in una seconda cal-

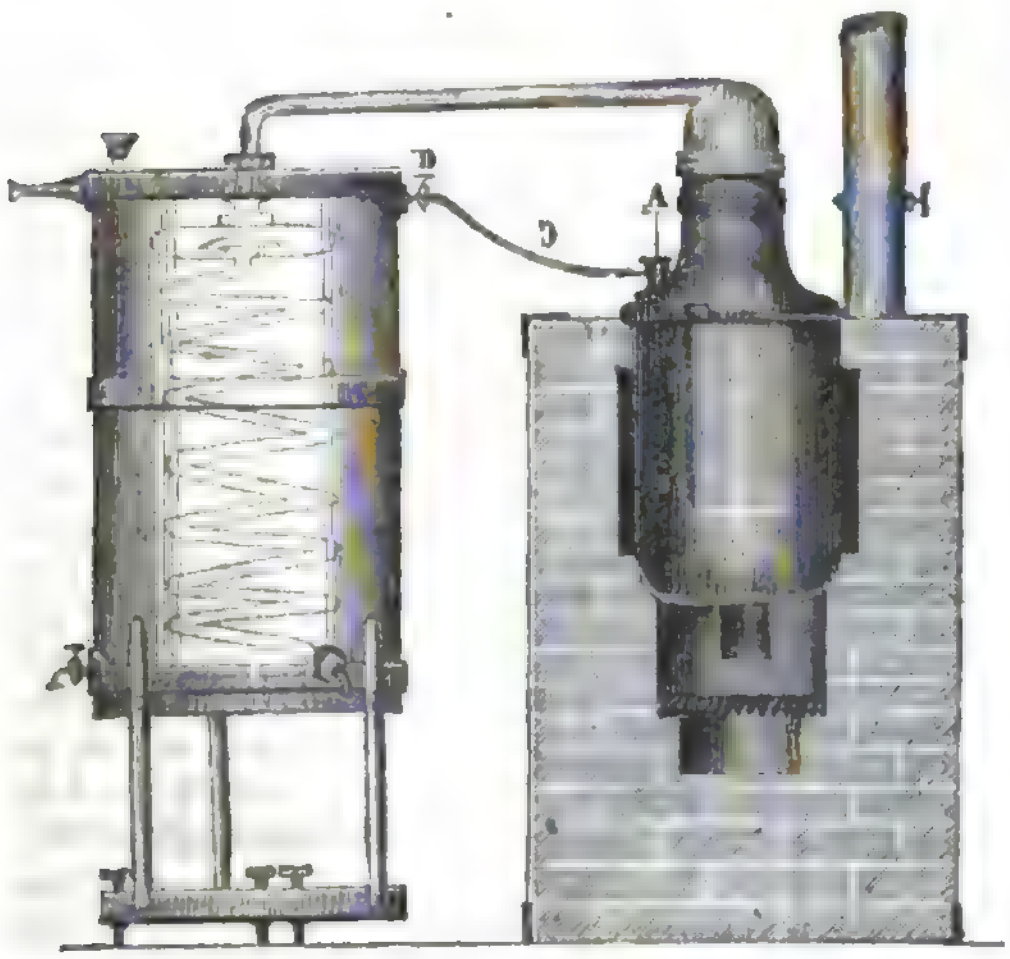
Digitized by Google

daia più capace, in cui si mantiene acqua bollente, con uno sbocco parziale pel vapore acqueo, il quale sfogherà al di fuori; se a vapore, l'interno della caldaia, e per lo più il fondo, sarà munito di una canna o tubo a spirale piatta, connessa con un generatore ed uscente dall'altro lato per la parete della caldaja, perchè l'acqua che vi si condensa possa fluire a basso di mano in mano che il vapore ritorna in liquido entro la canna a spirale. È per questo mezzo che si distillano i liquidi di bollitura più facile dell'acqua, cioè ad un grado inferiore di temperatura, come l'alcole concentrato, l'etere, il solfuro di carbonio, ecc., dacchè così facendo non si ha pericolo di oltrepassare i limiti del calore bastante al pieno effetto dell'evaporazione, o di produrre una ebollizione sconfinata, una evaporazione direbbesi quasi istantanea del liquido volatile.

Quando la distillazione si eseguisce con liquido e con certe materie che debbono fornire esse medesime un prodotto puro volatile, che deve mescersi col liquido principale, come nella fabbricazione delle acque e degli spiriti odorosi, nella estrazione degli olii essen-

Fig. 171.

Fig. 170.



ziali da quelle piante o parti di piante od altro che li racchiudano, è buon costume non solo, ma torna necessario che si preferisca il vapore, od almeno non si conceda alla materia di toccare il fondo della caldaia, scaldato a fuoco diretto. Giovano a ciò varii spedienti.

Qualora si tratti di acque odorose e della distillazione delle essenze delle piante che le contengono, si suole avere una caldaia interna, tutta pertugiata, in cui si mette la materia da distillare coll'acqua; quest'acqua poi è versata nella caldaia, invade la caldaia interna pei fori, e nel bollire porta seco la essenza e passa con essa nel serpentino a condensarsi. Ovvero la caldaia interna si sprofonda sì poco (e ciò si preferisce) in guisa da essere esposta, colle sostanze contenute, alla sola ed immediata esalazione del vapore che s'inalza dall'acqua sottostante. Ovvero s'introduce un getto di vapore fornito da un generatore, il quale, attraversando la materia, ne trae via le parti volatili. Ma qualora si operasse con alcole, torna opportuno di operare lo scaldamento col bagno maria, o col vapore d'acqua circolante entro canna a spirale; e in questo caso si può intralasciare la caldaia interna pertugiata.

Fu creduto utile, per ottenere più doviziose dei principii aromatici le acque odorose, che l'acqua dell'alambicco si possa scaldare al di là dei 100 c°.; e perciò taluno consigliò e praticò di sciogliervi una certa quantità di sale marino, sapendosi che le soluzioni saline bollono ad un grado superiore a quello

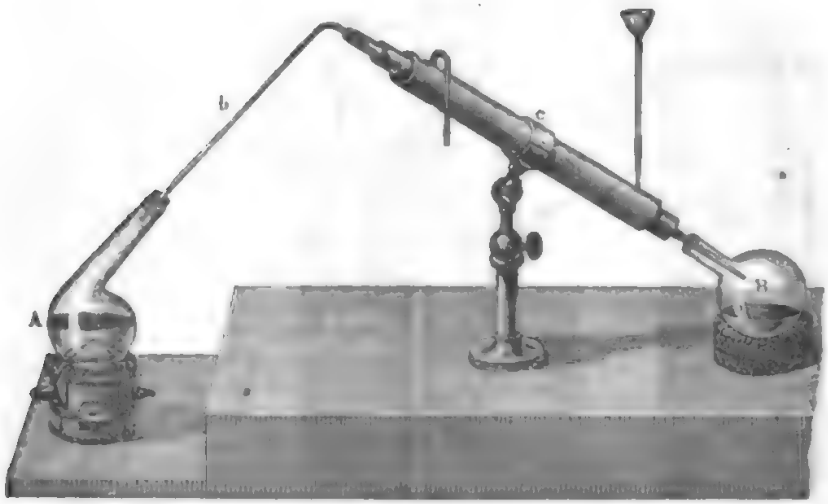
Digitized by Google

della ebollizione dell'acqua semplice; ma è un espediente che di mano in mano si va trascurando ed abbandonando, dopo che varii sperimentatori si accertarono che non ne risulta quell'utile il quale era stato creduto e proclamato in precedenza (*vedi* Essenze).

Distillazione a riflusso. — Allorquando si abbiano sostanze volatili miste, tra le quali taluna di una volatilità superiore alle altre, e si voglia separarle definitivamente, si preferisce molte volte la distillazione a riflusso, la quale consiste nel disporre il recipiente di Liebig in modo che, in cambio di stare declive verso il collettore, lo stia verso il recipiente in cui si fa bollire il liquido da distillare, ovvero col collo della storta acclive, e connessa con tubo al refrigerante che è declive. La fig. 172 rappresenta un intero apparecchio per tale uopo. La canna per cui scorre il vapore, sorgente dal pallone A, essendo inclinata verso A, rimanda al pallone tutta quella parte che, per essere più condensabile, ritornò in liquido, mentre non continua il suo cammino quell'altra parte la quale condensandosi solo parzialmente per la maggiore volatilità, entra nel pallone, dopo essere stata refrigerata dall'apparecchio di Liebig, e perduto alla perfine lo stato fluidiforme. L'operatore osserverà quelle regole che gli parranno più adatte per ottenere lo scopo desiderato, e perciò circonderà il pallone, o no, di ghiaccio pesto, o di mescolanza frigorifera, a norma dei casi.

Con questa maniera di distillazione si finisce per

Fig. 172.



raccogliere non molto di prodotto scevro delle altre sostanze che lo accompagnavano, dacchè ne rimane una certa quantità nella porzione retrocessa; pur non di meno in parecchi casi non si avrebbe da proporre mezzo migliore, in ispecie quando le volatilità dei liquidi mescolati differiscono fra di loro a bastevole distanza.

Il prodotto raccolto deve poi essere rettificato col mezzo dello stesso apparecchio, o col sussidio di reazioni chimiche speciali, che facciano scoprire tenui quantità delle sostanze miste colle principali, ovvero colla prova della ridistillazione del prodotto, eseguita entro storta con termometro, poichè, qualora si vegga che il punto di bollitura rimane costante dal principio alla fine, si può avere certezza che si tratta di un corpo puro, od almeno con sole traccie di altra materia volatile eterogenea.

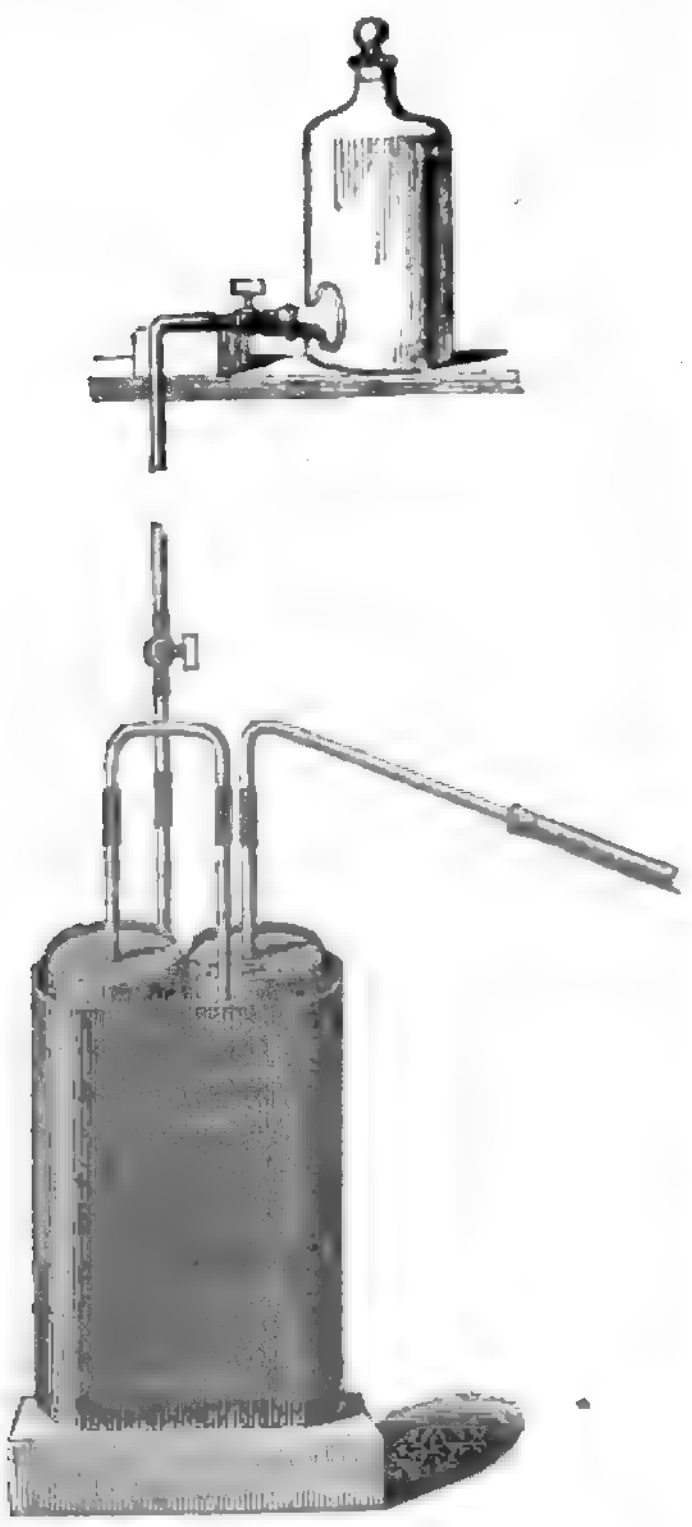
E qui crediamo utile di avvertire che operazioni di questa maniera sono delicate; debbono essere condotte da chi vi sia addestrato, potendosi prendere degli abbagli.

Distillazione con intermezzo attivo. — Alle volte non si riesce che difficilmente alla separazione compiuta di due liquidi misti, se non replicando le rettificazioni più volte, e con tempo e fastidio molto: ma può ottenersi l'effetto più agevolmente e prontamente conducendo il vapore ad attraversare qualche materia, il quale s'impadronisca di quella delle due sostanze che si vuole togliere e la fissi, mentre non abbia azione sulla principale. Con questo mezzo si può, per esempio, disidratare compiutamente l'alcole concentrato e renderlo assoluto, adoperandovi la calce viva, che per l'affinità potente verso l'acqua, la ferma con sè in combinazione, mentre la parte

Digitized by Google

alcolica pura passa innanzi. L'apparecchio rappresentato dalla fig. 173 fa vedere come si riesca all'effetto: l'alcole stillando giù dal serbatoio soprapposto deve attraversare due colonne di calce contenuta nei due cilindri insieme connessi, prima di entrare nel

Fig. 173.



refrigerante (quello di Liebig) e stillare nel collettore; la calce è scaldata in bagno d'olio a temperatura di 120 a 130° c.; il calore rende più efficace la forza combinativa della calce verso l'acqua, la quale perciò vi rimane associata, mentre il vapore alcolico rimane pienamente anidro.

Collo stesso mezzo si giunge a separare l'alcole amilico dal vinico, perchè l'amilico è trattenuto dalla calce che lo assorbe, nè lo cede che ad un dato grado di calore che è più elevato di quello al quale abbandona il vinico, che pure assorbe in certa copia; per cui, operando dapprima a 100° c. all'incirca, il primo resta fisso ed il secondo passa, indi scaldando più forte, e spingendosi fino a 150°, anche l'amilico distilla. Con due operazioni sulla calce l'alcole di vino può essere interamente spogliato dall'alcole amilico, dal quale, come è noto, torna assai malagevole disgiungerlo compiutamente.

Collo stesso processo si può anche purificare l'etere dall'acqua e dall'alcole, purchè si tenga la temperatura al grado di ebollizione dell'etere, nè si sollevi troppo al di là.

È questa una maniera di distillazione che può essere estesa per altri casi e tornare giovevole, scegliendo la materia intermedia adatta all'uopo, e imitando quello che si suole fare da lungo tempo per la disidratazione e la purificazione dei gas.

Distillazione frazionata. — Operazione che si eseguisce nei laboratorii e nelle fabbriche industriali ogniqualvolta si distillino liquidi misti, di volatilità diversa, e si cerchi di averli separati, ciascuno, per esaminarli o per adoperarli partitamente. L'apparecchio di Coupier, che fu descritto nel volume terzo alla pag. 109 di quest'Opera, è un bellissimo esempio degli strumenti più perfetti che si conoscano industrialmente per la separazione di più liquidi volatili, poichè col suo mezzo dagli olii del catrame si ottengono separati la benzina, il toluene e lo xilene, ciascuno in istato quasi puro, ed in una sola e medesima distillazione. Come la distillazione frazionata sia di sussidio per l'analisi dei principii organici immediati, fu esposto nel vol. II, a pag. 119, ed ivi pure furono indicate le pratiche e le cautele da osservare, e fu detto come se ne giovassero in parecchi casi il Letheby ed il Liebig.

Ma poichè d'allora in poi nuove cognizioni furono acquistate su tale proposito, e nuovi strumenti delicati, per uso dei laboratorii, furono immaginati e descritti; perciò qui aggiungeremo quanto ci pare importante ed in allora non fu detto.

Fu sempre opinione comune che nella distillazione dei liquidi misti, di volatilità diversa, il primo che passa in copia maggiore sia il più volatile, poscia, nel seguitare, venga predominando il meno volatile; ma si hanno casi in cui può succedere l'opposto di quanto si pensa, come fu notato da Berthelot e da Wanklyn.

Quando, per esempio, il liquido meno volatile sia in tenue proporzione, esso è trascinato per intero dal più volatile, senza che ne rimanga a residuo nella storta al finire della distillazione. Suppongasi che una bolla del più volatile si saturi di vapore del meno, il rapporto in peso della quantità dei due vapori contenuti nella bolla corrisponderà a quello della loro rispettiva densità, moltiplicata per le tensioni dei due liquidi; onde ne consegue che i liquidi di tensione debole e di peso molecolare elevato si mesceranno in quantità notevoli coi liquidi più vola-

Digitized by Google

tili, ma di un peso molecolare minore. È questa appunto la ragione per cui malagevolmente si riesce alla separazione compiuta dei liquidi organici omologhi, nei quali la tensione è tanto maggiore, di quanto è più piccolo il loro peso molecolare. Per dimostrare la cosa, Wanklyn mescolò 18 grammi di alcole metilico, che bolle a 66°, con 17 grammi di ioduro di etilo, che bolle a 72°; avendo il secondo un peso molecolare cinque volte maggiore che quello del primo, vide che predominò nel primo terzo dello stillato, poichè ve ne trovò 8gr,7 con 6gr,0 dell'alcole metilico. Berthelot avendo distillato una mescolanza di 92 p. di solfuro di carbonio con 8 p. di alcole, vide che l'alcole passava nelle prime porzioni, mentre una mescolanza di 91 p. del solfuro e di 9 di alcole non si disgiunse per via della distillazione; ed altra di 11,4 di alcole e di 88,6 del solfuro lasciò, verso la fine, nella storta un residuo ricco di alcole.

Qualora si calcoli la composizione del vapore misto che si svolge da una mescolanza di solfuro di carbonio e di alcole, tenendo a conto le densità e le tensioni, si giunge al risultato, che una mescolanza di 11,5 p. di alcole per 88,5 di solfuro dovrebbe fornire un tal vapore nel quale fossero associati i due vapori nelle proporzioni dei due liquidi mescolati; ma l'esperienza dimostrò che in questo caso succede una separazione parziale. Ciò deriva dal fatto che la tensione dei due liquidi separati è differentissima dalla somma delle tensioni dei medesimi in mescolanza; e per dire il vero non si ha più tensione dei singoli vapori pei liquidi mescolati, almeno a seconda del significato consueto del vocabolo, dacchè per valutare la forza elastica dei vapori commisti fa d'uopo che si tenga conto delle quantità dei liquidi mescolati. Non si può adunque calcolare la composizione dei vapori misti se non pel caso dei liquidi che non si disciolgono scambievolmente, poichè quando palesano un'azione solvente scambievole, il calcolo non è più sufficiente o si complica in modo straordinario. Se di fatto fosse esatto, i vapori dell'alcole acquoso conterrebbero dell'alcole tra 87°,7 ad 88° centesimali; nè si potrebbe oltrepassare il detto grado di concentrazione; mentre coll'esperienza si va più innanzi, tanto da ottenere degli alcoli più ricchi per semplice distillazione del grado mentovato; chè anzi, stando al Berthelot, non si arriva ad una mescolanza inseparabile per distillazione di alcole e di acqua, tranne che quando coesistano nelle proporzioni di 93,5 di alcole assoluto per 6,5 di acqua. Oltre alle cose esposte, è da considerare che, distillando una mescolanza di liquidi, il punto di bollitura va crescendo gradatamente, che è quanto dire che la tensione del vapore muta di continuo, come pure muta la composizione del liquido distillato. Come un esempio di questa consecutiva variazione riferiremo i risultati che il Landolt ottenne distillando una mescolanza di alcole vinico e di alcole amilico, uniti per parti uguali.

Egli distillò frazionatamente 100 parti della mescolanza mentovata, e ne conseguì:

Quantità di liquido raccolto	Temperatura alla quale si eseguì la distillazione	Quantità di alcole amilico per 100, contenuto nello stillato
23p,5	tra 80 e 90°	11,9
22, 5	» 90 e 100	18,0
12, 5	» 100 e 110	38,5
7, 0	» 110 e 120	47,6
9, 0	» 120 e 130	82,5
5, 5	» 130 e 131	95,5
18, 0	» 131 e 132	99,8
98, 0		

È chiaro dalle cifre riportate che la metà all'incirca dell'alcole amilico contenuto nella mescolanza passa prima dei 130°; che pure nell'intervallo tra 80 e 90° ne passa in media 0p.,27 per ogni grado, che nel seguente intervallo tra 90 e 100° ne passa 0p.,4 per ogni grado; e susseguentemente 0p.,73 tra 100 e 120°; 5p.,0 fra 120 e 130°, e 18p. fra 130 e 131°.

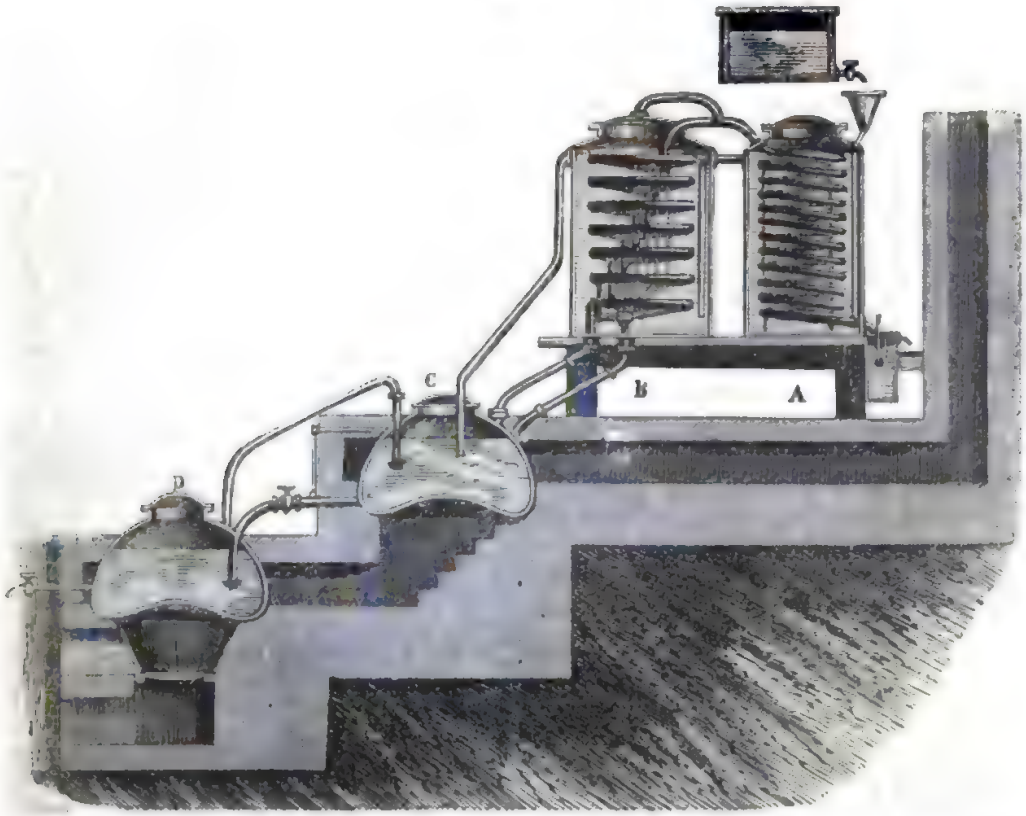
Quando si deve procedere a distillazione frazionata, non basta che si operi nella storta una sola volta, e si raccolgano le porzioni in diversi tempi, tenendo ciascuna da sè, ma devesi curare di rinnovare il collettore di mano in mano che il termometro dimostra un salire rapido del punto di bollitura; poi ridistillare ciascuna porzione separatamente, replicando le cautele usate per la distillazione del liquido misto, unire insieme gli stillati che passarono ad ugual grado di temperatura, e ridistillarli come si fece precedentemente. Si hanno poi anche apparecchi speciali frazionatori di per sè per la disposizione loro, in modo che ricada nel generatore la parte meno volatile, non lasciando che nel collettore si raccolga che la sola porzione che resistette alla condensazione. Uno di tali strumenti fu congegnato dal Wurtz, ed è rappresentato nella sua disposizione essenziale dalla figura che qui riportiamo (fig. 174).

Fig. 174.

Digitized by Google

Consta di una grossa canna di vetro, in cui si soffiano due bolle e si salda una cannuccia laterale. Si infigge nel collo di un pallone, che fa l'ufficio di generatore, questo si scalda, e il liquido, vaporizzando, si condensa in parte entro le pareti delle due bolle, per ricadere al basso, mentre la parte più volatile si svolge dalla cannuccia laterale, e si fa condensare in refrigerante di forma appropriata. Nell'estremo più alto s'innesta un turacciolo che porta un termometro, il cui bulbo scende fino al punto in cui la parte rimasta vaporosa passa nel refrigerante, mentre l'asta emerge in guisa da vedersi il variare dell'indice termometrico. Con una semplice distillazione si può frazionare una mescolanza di più liquidi, assai meglio che valendosi di una storta: solo è da avvertire che abbisogna più calore, dacchè la porzione maggiore del liquido ricade nel pallone.

Fig. 175.



Un altro apparecchio per le distillazioni frazionate fu immaginato da Regnault, e può prestare utili servigi. Ma dovendo descriverlo in altro luogo e riportarne la figura, perciò rimandiamo colà il lettore, acciò ne prenda cognizione (*vedi* ESSENZE DI PETROLIO E DI BITUMI).

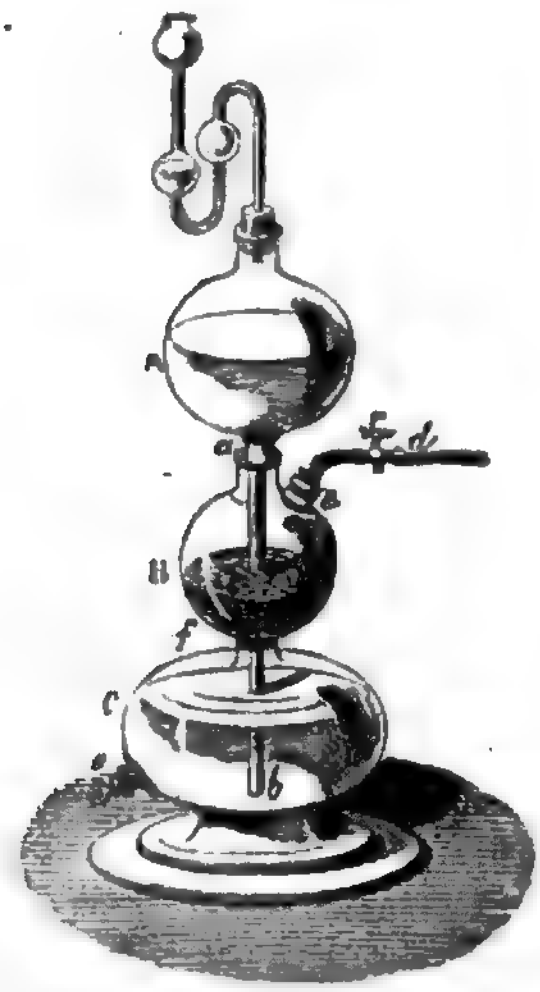
Warren immaginò un altro strumento, analogo all'alambicco di Laugier (fig. 175), e che può chiamarsi un vero deflemmatore. È un serpentino scaldato in bagno d'olio a 2 gradi più basso di quello in cui bolle il liquido che si vuole ottenere separato dai rimanenti della mescolanza. La parte meno volatile vi si condensa, mentre la più volatile procede innanzi, e passa a condensarsi entro serpentino refrigerato, d'onde ritorna nel recipiente. Si ottengono con tale apparecchio eccellenti risultati.

Distillazione in una data atmosfera. — Avviene che parecchi liquidi che si hanno da distillare accrescono quella propensione che già posseggono di ossidarsi facilmente e però di soggiacere a gravi e profonde alterazioni, e che in allora torni indispensabile di operare la loro distillazione entro uno spazio occupato da un gas inerte, come l'idrogeno, l'azoto e l'acido carbonico, preferendo ora l'uno, ora l'altro, conforme alla natura del liquido su cui si procede. In questi casi fa d'uopo ricordare principalmente: 1° che si deve avere una sorgente del gas inerte che sia non deficiente finchè se ne abbia bisogno; 2° che

Digitized by Google

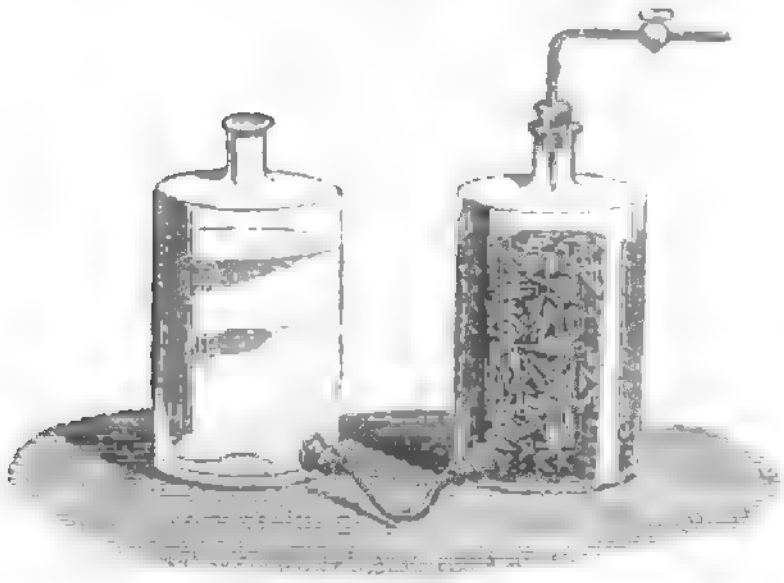
se ne possa regolare l'afflusso col mezzo di chiavi, più o meno aprendole o chiudendole; 3° che sia purificato, prima che s'introduca nell'apparecchio,

Fig. 176.



colla massima accuratezza, acciò non contenga vapore acqueo, nè taluno dei gas eterogenei da cui suole essere accompagnato nell'atto di formarsi; per

Fig. 177.

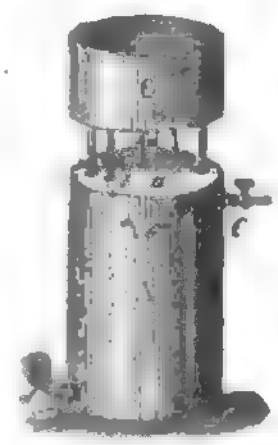


esempio, l'idrogeno contiene spesse volte dell'acido solfidrico, dei carburi d'idrogeno e qualche volta del gas idrogeno arsenicato; 4° che il suo affluire in corrente continua agevola la formazione del vapore, e però potrebbe contribuire a che la separazione dei vapori misti non si effettuasse compiutamente, qualora la corrente ne fosse troppo rapida.

Si hanno recipienti sviluppatori dell'idrogeno e dell'acido carbonico, quali sono rappresentati dalle fig. 176, 177: i tubi conduttori del gas, che portano chiavette da aprire e chiudere, come in *d* della figura 176, vanno connessi con altri tubi o con vasetti a due gole, i quali stanno infrapposti fra essi e l'apparecchio distillatore, e che contengono sostanze capaci di spogliarli delle materie eterogenee che seco trascinano; pomice solforica e cloruro di calcio per l'acido carbonico affine di spogliarlo dell'umidità; alcole, acetato di piombo, nitrato d'argento, potassa e pomice solforica per l'idrogeno, affine di sottrargli gl'idrocarburi, l'idrogeno solforato, l'idrogeno arsenico, l'umidità.

Qualora si trattasse dell'azoto, dovrebbesi averlo raccolto in un gasometro (fig. 178) e farlo uscire gradatamente, facendolo passare per canna con entro trucioli di rame incandescente per ispogliarlo degli ossidi dell'azoto che avesse commisti, indi per pomice solforica, potassa e cloruro di calcio per disidratarlo perfettamente.

Fig. 178.



Distillazione in atmosfera rarefatta o nel vuoto. — Succede non di raro che il rapporto tra le tensioni di vapore dei due liquidi a temperatura bassa sia molto diverso da quello delle tensioni ad un grado alquanto elevato di calore, come apparisce dal seguente confronto tra le tensioni dell'alcole e dell'etere a temperature diverse:

Temperatura	Tensione dell'alcole	Tensione dell'etere	Rapporto fra le tensioni
+34°,7	103mm	760mm	0,103
0°	12,5	182	0,058
—10°	6,4	113,5	0,056

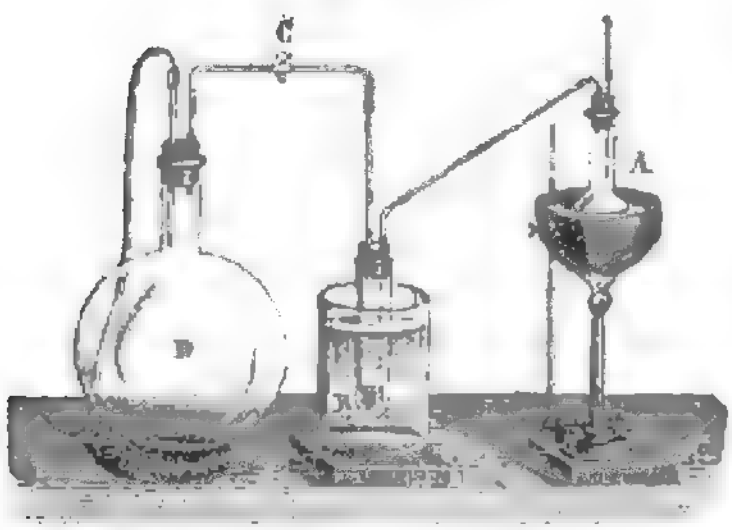
È manifesto che, più bassa è la temperatura, meno passa di vapore di alcole mescolato con quello dell'etere, per cui converrà sempre che si faccia discendere il punto di bollitura, giovandosi del fatto che tanto più discende, quanto più diminuisce la pressione. Per ciò conseguire si procede alla rarefazione dell'aria nell'interno dell'apparecchio spingendola innanzi fino al vuoto comune. Oltre a ciò, la diminuzione della pressione giova per quelle sostanze che non si possono distillare sotto la pressione ordinaria senza che si scompongano, pel forte calore con che si deve farle bollire; e quando siasi operato

Digitized by Google

il vuoto, il punto di bollitura può essere abbassato quasi di 100 gradi.

L'apparecchio che si usa a tal uopo è rappresentato dalla fig. 179. A è un palloncino in cui si versa il liquido da distillare, che si chiude in bagno di olio e si scalda con una fiamma di gas. Porta un turacciolo di gomma elastica, per un foro del quale passa l'asticella di un piccolo termometro ed una cannuccia conduttrice, la quale si piega dapprima ad angolo acuto, indi, più al basso, in angolo ottuso, ed entra in altro turacciolo di gomma elastica che chiude la bocca di una campanella B che fa da recipiente ed è immersa in acqua fredda. Dal secondo foro di questo turacciolo sorge una cannuccia dritta, che si congiunge, mediante budello

Fig. 179.



pure di gomma elastica, con una terza cannuccia a chiave C, che comunica con un ampio pallone D, il quale dev'essere congiunto colla macchina pneumatica. Durante la bollitura la pressione deve essere mantenuta costante, e notarla accuratamente, dacchè la stabilità e l'elevazione del punto di bollitura non darebbero indicazioni utili.

Volendo eseguire una distillazione frazionata nel vuoto, non si ha che da chiudere la chiavetta C, per togliere il recipiente B e vuotarlo.

Friedel e Crafts semplificarono l'operazione con aggiungere una tubulatura laterale al pallone che fa l'ufficio di generatore, e stirando in cannellino il fondo del recipiente collettore che s'innesta in un budello di gomma elastica che si tiene afferrato e chiuso con pinzetta. Quando occorre di vuotare il collettore, si chiude la chiave di comunicazione tra l'ampio pallone entro cui si fece il vuoto; si apre la tubulatura acciò l'aria possa introdursi nell'apparecchio, indi la pinzetta che stringe il budello sotto il collettore, perchè n'esca il liquido raccolto. Ciò eseguito, si versa nuovo liquido nel pallone col mezzo della tubulatura, che si tura con tappo di gomma elastica, si ristringe il budello colla pinzetta e si procede ad una seconda distillazione.

Distillazione secca.

Come per la distillazione umida si hanno più maniere di procedere, così è per la secca. Questa poi veramente non è una distillazione, ma una scomposizione più o meno violenta, sempre profonda delle sostanze composte, con che danno nascimento a parecchi prodotti volatili, perchè sublimabili e solidi, parte vaporizzabili e liquidi, parte aeriformi o gasosi, dei quali taluno è gas permanente, tal altro è un gas che potrebbesi condensare a temperatura e pressione più basse di quelle che si hanno nel collettore.

La distillazione secca si distingue in *distillazione bianca* e *distillazione carbonosa*; e la bianca è quando la materia che si scompone fornisce un prodotto fisso per nulla carbonizzato.

Quantunque, allorchè si parla di distillazione secca, si alluda sempre a materie organiche, nondimeno si estende eziandio alle inorganiche o minerali. Per esempio, la fabbricazione dell'acido solforico fumante, detto di Nordhausen, è una vera distillazione secca nella quale il solfato di ferro si scinde in perossido di ferro fisso, in acido solforico idrato, in anidride solforica ed in anidride solforosa. Altra distillazione di ugual genere è quella del nitrato di mercurio, d'onde si ha a prodotto fisso l'ossido di mercurio, ed a prodotti volatili l'iponitride ed il gas ossigeno. Altra, per citare un terzo caso, è quella del bisolfato di potassa, onde si raccoglie l'anidride solforica sola, e resta solfato neutro di potassa.

Ma poichè non si è usi di comprendere tali e somiglianti operazioni fra le distillazioni del genere di cui si parla, quantunque lo siano realmente, non vi c'intratterremo sopra, e verremo a ragionare di quelle che si riferiscono alle sostanze organiche.

Distillazione bianca. — Fu studiata da Pelouze, il quale credette opportuno di designarla con un nome speciale. Si eseguisce ad una temperatura determinata. Alle volte il residuo è fisso e formato di un solo prodotto; altre volte non si ha residuo, perchè tutti i prodotti sono volatili; in altri casi la decomposizione riesce più complicata, poichè una parte della sostanza si risolve in due o tre prodotti, mentre altra si scompone in maniera differente.

Cominciamo dai casi più semplici. L'*acido mucico*, scaldato a 200°, si risolve in una molecola di anidride carbonica, tre molecole di acqua ed in acido piromucico:

$$\underbrace{C^6H^{10}O^8}_{\text{ac. mucico}} = CO^2 + 3H^2O + \underbrace{C^5H^4O^3}_{\text{ac. piromucico.}}$$

L'*acido citrico* svolge una molecola di acqua e fornisce un residuo di acido aconitico:

$$\underbrace{C^6H^8O^7}_{\text{ac. citrico}} = H^2O + \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{ac. aconitico.}}$$

Digitized by Google

L'*acido aconitico*, a sua volta, a calore più elevato sprigiona anidride carbonica e ingenera acido itaconico che distilla:

$$\underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{ac. aconitico}} = CO^2 + \underbrace{C^5H^6O^4}_{\text{ac. itaconico.}}$$

Ma nel tempo medesimo, essendo la temperatura gagliarda, una parte dell'acido citrico si scompone altrimenti, cioè in ossido di carbonio, acetonio, olio empireumatico e carbone.

L'*acido malico*, a 200°, e scaldando lentamente, si risolve nitidamente in acqua ed in acido maleico che distilla:

$$\underbrace{C^4H^6O^5}_{\text{ac. malico}} = H^2O + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{ac. maleico.}}$$

A 250° produce dell'acido fumarico $C^4H^4O^4$, isomero coll'acido maleico, e considerati come bibasici.

A calore più forte si scompone in idrogeno protocarbonato, ossido di carbonio, olio empireumatico e carbone.

L'*acido gallico* a 210° si risolve in anidride carbonica ed in acido pirogallico che distilla:

$$\underbrace{C^7H^6O^5}_{\text{ac. gallico}} = CO^2 + \underbrace{C^6H^6O^3}_{\text{ac. pirogallico.}}$$

Quando poi il calore sia portato fino a 250°, dà nascimento ad acqua, ad anidride carbonica e ad acido metagallico:

$$\underbrace{C^7H^6O^5}_{\text{ac. gallico}} = H^2O + CO^2 + \underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{ac. metagallico.}}$$

L'*acido meconico* svolge dell'anidride carbonica ed un sublimato di acido pirameconico:

$$\underbrace{C^7H^4O^7}_{\text{ac. meconico}} = 2CO^2 + \underbrace{C^5H^4O^3}_{\text{ac. pirameconico.}}$$

L'*acido ossalico* si sublima indecomposto parzialmente; altra parte si risolve in acqua, ossido di carbonio ed anidride carbonica:

$$\underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{ac. ossalico.}} = CO + CO^2 + H^2O$$

Per una terza parte si divide in anidride carbonica ed in acido formico:

$$\underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{ac. ossalico}} = CO^2 + \underbrace{CH^2O^2}_{\text{ac. formico.}}$$

L'acido salicilico, scaldato lentamente, ingenera acido carbonico ed alcole fenilico:

$$\underbrace{C^7H^6O^3}_{\text{ac. salicilico}} = CO^2 + \underbrace{C^6H^6O}_{\text{alcole fenilico.}}$$

L'*acido orsellico* si sdoppia in orsina ed in anidride carbonica:

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{ac. orsellico}} = CO^2 = \underbrace{C^7H^8O^2}_{\text{orcina.}}$$

In qualche caso tutto l'ossigeno del composto organico rimane sottratto dall'idrogeno e dal carbonio in istato di acqua e di anidride carbonica, mentre si formano degli idrocarburi, come dagli esempi seguenti:

$$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{ac. acetico}} = CO^2 + \underbrace{CH^4}_{\text{idrogeno protocarbonato.}}$$

$$\underbrace{C^9H^8O^2}_{\text{ac. cinnamico}} = CO^2 + \underbrace{C^8H^8}_{\text{cinnamene.}}$$

Molti altri casi di somiglianti distillazioni bianche e decomposizioni chimiche senza residuo carbonoso si potrebbero citare, ma si tralasciano, per non protrarre troppo a lungo l'argomento, bastandoci di notare in ispecie:

1° Che gli acidi organici detti monobasici, per lo più, quando si distillano a secco, si dividono in una molecola di anidride carbonica ed in un idrocarburo, come gli acidi acetico, cinammico, benzoico, ecc., od in anidride carbonica ed un alcole, come l'acido salicilico;

2° Che gli acidi organici detti bibasici producono anidride carbonica ed un acido monobasico, come l'acido ossalico, che si separa in acido formico e la detta anidride, od in 2 molecole di CO^2 ed in un idrocarburo; come l'acido ftalico $C^8H^6O^4$, che fornisce $2CO^2$ ed 1 molecola di benzene C^6H^6: talvolta si forma anche dell'acqua;

3° Che gli acidi tribasici si sdoppiano od in una molecola di CO^2 ed in un acido bibasico, come fa l'acido citrico in anidride carbonica ed in acido itaconico; od in $2CO^2$ ed un acido monobasico; od in $3CO^2$ ed un idrocarburo.

La distillazione bianca o senza residuo carbonoso si fa talvolta con intermezzo attivo, la cui azione può essere semplicemente fisica od è chimica.

Agiscono fisicamente la sabbia, la polvere di mattoni, la polvere di pomice, mescolate in grande quantità colla sostanza organica sottoposta alla distillazione; ma in cambio di lasciarla distillare nella sua integrità, la inducono a sdoppiarsi. Così, per esempio, l'alcole colla detta maniera si decompone parzialmente, e l'acido benzoico quasi compiutamente. La ragione del fatto sta in ciò, che la materia polverosa trattiene imprigionate le bollicine vaporose in modo che sostengono un grado di temperatura uguale a quello della loro decomposizione, e perciò la decomposizione succede.

L'intermezzo opera chimicamente quando è fornito di affinità potente, quali, ad esempio, la potassa, la soda, la barita, la calce, ecc.

Digitized by Google

I corpi organici misti cogli idrati alcalini danno nascimento ad un acido, come prodotto principale, e l'acido suol essere l'ossalico, il formico, il carbonico; gli acidi monobasici colla calce o la barita ingenerano un carbonato alcalino, un acetonio ed acqua:

$$\overset{\prime\prime}{C}aO + \underbrace{2C^2H^4O^2}_{\text{ac. acetico}} = C\overset{\prime\prime}{C}aO^3 + \underbrace{C^3H^6O}_{\text{acetonio.}} + H^2O$$

$$\overset{\prime\prime}{C}aO + \underbrace{2C^7H^6O^2}_{\text{ac. benzoico}} = C\overset{\prime\prime}{C}aO^3 + \underbrace{C^{13}H^{10}O}_{\text{benzofenone.}} + H^2O$$

Altre volte la decomposizione risulta più complicata, e ne nascono idrocarburi ed aldeidi o qualche loro isomero.

In alcuni casi, quando la calce, la barita o l'idrato di potassio siano in grande eccedenza, tutto l'ossigeno dell'acido è trasformato in anidride carbonica, e si svolge un idrocarburo con acqua:

$$2KHO + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{ac. acetico}} = CK^2O^3 + \underbrace{CH^4}_{\text{idrog. protocarbonato.}} + H^2O$$

$$CaH^2O^2 + \underbrace{2C^7H^6O^2}_{\text{ac. benzoico}} = 2C\overset{\prime\prime}{C}aO^3 + \underbrace{C^6H^6}_{\text{benzene.}} + H^2O$$

Altre volte si producono nuovi acidi organici di costituzione più semplice: dall'acido oleico scaldato coll'idrato di potassio sono ingenerati acido palmitico, acido acetico e idrogeno libero:

$$\underbrace{C^{18}H^{34}O^2}_{\text{acido oleico}} + 2KHO = \underbrace{C^{16}H^{31}KO^2}_{\text{palmitato di potassa}} + \underbrace{C^2H^3KO^2}_{\text{acetato di potassa.}} + H^2$$

Certi acidi bibasici sogliono scindersi in acido monobasico ed in anidride carbonica:

$$\underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{ac. ossalico}} + 3KHO = \underbrace{CHKO^2}_{\text{formiato di potassa.}} + CH^2O^3 + 2H^2O$$

L'acido solforico, l'acido fosforico e il cloruro di zinco con varii corpi organici agiscono sottraendo gli elementi dell'acqua, per cui rimane formato un idrocarburo: l'alcole C^2H^6O si risolve in acqua H^2O ed in etilene C^2H^4; il borneolo $C^{10}H^{18}O$, in acqua H^2O e borneene $C^{10}H^{16}$.

Distillazione bianca dei corpi azotati. — Quando si pone a distillare da solo un corpo organico che non lascia residuo carbonoso, se ne ha la maggior parte dell'azoto in istato di ammoniaca, una base organica od un composto cianico. Talvolta l'azoto in parte si svolge libero, con formazione contemporanea di un prodotto contenente il residuo AzO^2. Non sempre la decomposizione risulta totalmente nitida, essendochè una porzione del corpo organico soggiace a scomposizione più profonda e fornisce un residuo di carbone, il quale, in detto caso, è sempre azotato. Riferiamo alcuni esempi di tali distillazioni:

$$\underbrace{3CH^4Az^2O}_{\text{urea}} = 3AzH^3 + \underbrace{C^3H^3Az^3O^3}_{\text{ac. cianurico.}}$$

$$\underbrace{C^7H^7AzO^2}_{\text{ac. antranilico}} = CO^2 + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{fenilammina od anilina.}}$$

$$\underbrace{2C^2(AzH^4)^2O^4}_{\text{ossalato d'ammonio}} = \underbrace{AzH^4,CAz}_{\text{cianuro d'ammonio}} + \underbrace{2CHAzO}_{\text{ac. cianico.}} + CO + 5H^2O$$

Certi composti azotati, cioè i sali ammonici, qualora si sottopongano gradatamente all'azione del calore, perdono l'ossigeno in istato di acqua, e si convertono in ammidi od in nitrili:

$$\underbrace{C^2H^3(AzH^4)O^2}_{\text{acetato di ammonio}} = \underbrace{AzH^2,C^2H^3O}_{\text{acetammide.}} + H^2O$$

$$\underbrace{C^4H^5(AzH^4)O^4}_{\text{succinato acido di ammonio}} = \underbrace{AzH(C^4H^4O^4)''}_{\text{succinimmide.}} + H^2O$$

L'ossalato di ammonio, $C^2(AzH^4)^2O^2$, si sdoppia similmente in $2CAz$ e $4H^2O$; il formiato d'ammonio, $CH(AzH^4)O^2$, in $CAzH$, acido cianidrico o formonitrile e $2H^2O$; il benzoato d'ammonio, $C^7H^5(AzH^4)O^2$ in benzonitrile, C^7H^5O e $2H^2O$.

Se il corpo azotato contiene solfo, questo si distribuisce tra gli elementi dell'ammoniaca o di una ammoniobase, e ingenera solfuro, parte col carbonio e l'ammoniaca od una ammoniabase, e produce del solfocianato di quella di esse cui è unito, e parte col carbonio ancora e si svolge in solfuro di carbonio.

Qualora poi si distilli il corpo azotato con un alcali od una terra alcalina, l'azoto si converte in ammoniaca per intero od in una ammoniobase volatile, mentre si formano altri prodotti, tra cui costantemente l'anidride carbonica. La caffeina distillata coll'idrato di potassio dà nascimento a piridina, picolina, pirolo, lutidina, collidina, chinolina e lepidina.

Distillazione nera o con residuo carbonoso. — Quando si espongono all'azione del calore in recipienti chiusi le piante e gli animali o certe loro parti, radici, legno, foglie, ecc. delle prime; carne, sangue, peli, ossi, pelli, ecc. dei secondi, e si opera in recipienti entro i quali l'aria non possa affluire liberamente, succede una tale scomposizione, che l'ossigeno, l'idrogeno, l'azoto e porzione del carbonio si svolgono in prodotti volatili, mentre rimane fisso molto del carbonio in istato di carbone, con una tenue quantità d'idrogeno (e di azoto se trattasi di so-

Digitized by Google

stanze azotate), insieme cogli elementi minerali costituenti, o la cenere, o lo scheletro calcinato che si otterrebbe qualora si fosse proceduto col libero concorso dell'aria ed a totale gasificazione dei principii organizzati. In allora si fa l'operazione detta distillazione secca, distillazione distruttiva, i cui prodotti volatili e fissi variano di natura, non solo conforme alla composizione originaria delle sostanze decomposte, ma pur anco a norma del grado in cui la temperatura fu mantenuta.

La distillazione secca e nera può essere eseguita per due maniere principali: od a fuoco diretto, senza restringere entro certi confini la forza dello scaldamento; ovvero col vapore sopraccaldo, e in questo caso stabilendo in precedenza il grado di temperatura che si vuole applicare, e conservandolo tale.

Allorquando un composto organico od una sostanza organizzata sono portate a temperatura elevata, sono eccitate le tendenze scambievoli dell'ossigeno, dell'idrogeno e del carbonio a formare combinazioni di molta semplicità, quelle cioè che resistono indecomposte ad un forte grado di calore. Perciò ne pigliano origine acido carbonico ed ossido di carbonio, idrocarburi gasosi, tra cui l'idrogeno protocarbonato e l'acqua.

Qualora vi sia dell'azoto, questo suole uscirne combinato coll'idrogeno in istato di ammoniaca, la quale si svolge unita coll'acido carbonico in sesquicarbonato ammoniacale. Se abbiavi o solfo, o cloro, o bromo, o iodio, tranne per qualche eccezione dell'ultimo, appaiono combinati coll'idrogeno, con questo che il cloro ed il solfo talvolta si sprigionano combinati col carbonio in solfuro e cloruro di carbonio. Anche una parte dell'azoto in certi casi si manifesta associata intimamente col carbonio, cioè in istato di cianogeno o di acido cianidrico. Specialmente se vi abbia ammoniaca presente.

A temperatura elevatissima gl'idrocarburi ed i prodotti azotati, per effetto di dissociazione, possono scindersi nei loro elementi, in idrogeno libero ed in carbonio che si depone nelle forme di nero fumo, e così in azoto ed in idrogeno. Perciò il calore ingenera de' prodotti volatili che sfuggono alla decomposizione successiva; qualora questi siano condotti in recipienti in cui trovano un grado più gagliardo di temperatura, essi pure soggiacciono a decomposizione.

Nella distillazione secca comune, oltre i prodotti gasosi inorganici e l'acqua, si formano acidi volatili, tra cui principalmente l'acido acetico e liquidi alcolici, i quali si svolgono nel principio dell'operazione. Quei corpi i quali, come zucchero, legno, gomma, amido, constano di ossigeno, idrogeno e carbonio in modo da rappresentare idrati di carbonio, forniscono acido acetico, il quale può essere rappresentato da due molecole di acqua con due di carbonio, $C^2H^4O^2$, il quale essendo volatile, passa innanzi e non soggiace a decomposizione ulteriore. Gli altri corpi non azotati forniscono altri acidi volatili, che sono diversi conforme alla proporzione dei loro componenti, ed anche secondo la loro costituzione. Dicemmo che insieme cogli acidi volatili pigliano nascimento anche de' liquidi alcolici: sono, in modo particolare, l'alcole metilico o spirito di legno, il lignone, l'acetonio e l'aldeide.

Se consideriamo alla composizione dei primi prodotti della distillazione secca, vi scorgiamo abbondare quelli che contengono ossigeno; ne seguono altri o senza ossigeno, o scarsi gli ossigenati, e specialmente:

1° De' *carburi d'idrogeno*, come il gas delle paludi, CH^4, il gas olefico od etilene, C^2H^4, il tretilene, C^3H^6. Il secondo ed il terzo si formano in copia maggiore dai composti in cui è scarso l'ossigeno, come i grassi e le resine, d'onde consegue che ardono di fiamma luminosa, perchè tali idrocarburi danno luce viva e bianca nell'abbruciare.

2° Degli *olii volatili*, i quali, per essere di odore spiacevole, furono detti *olii empireumatici*, e che sono o idrocarburi soltanto, o formati di carbonio e d'idrogeno con poco d'ossigeno. Appartengono a questa classe i due olii empireumatici ottenuti dal Faraday nella distillazione secca delle sostanze grasse, l'eupione, il creosoto, la picamara e il capnomoro di Reinchenbach, il pirolo di Runge ed altri composti studiati da Fremy, Couerbe, Laurent e altri chimici.

3° Da' *composti cristallizzabili*, detti da taluni *canfore empireumatiche;* constano unicamente di carbonio e d'idrogeno, e per la maggior parte non risultano dalla decomposizione prima delle sostanze distillate, quanto da una decomposizione a cui soggiace taluno dei prodotti volatili appena formati, per l'azione del calore che risentono avanti di giungere nelle parti meno calde dell'apparecchio.

4° Delle *resine empireumatiche*, contenenti poco ossigeno, e per lo più di colore bruno. Unverdorben, che le esaminò, ne trovò di solubili nell'alcole e nella potassa, di solubili soltanto nell'alcole, e di solubili unicamente nella potassa.

5° Degli *alcali volatili*, insieme con ammoniaca, allorchè la sostanza sottoposta alla distillazione contenga dell'azoto. Fra i quali alcali volatili si noverano l'etilammina ed i suoi omologhi, ed altri che furono con diligenza speciale studiati da Anderson, che li estrasse dall'olio animale del Dippel.

Il litantrace o carbon fossile, sottoposto a distillazione secca, e specialmente a temperatura non troppo elevata, fornisce una mescolanza molto complessa di prodotti in cui è una parte acida, che contiene acido fenico o carbolico, con tenui quantità di acido rosolico e di acido brunolico; una porzione basica, contenente ammoniaca, fenilammina, benzi-

Digitized b

lammina, ed altre basi volatili; una porzione neutra, formata di benzene e suoi omologhi, fra cui gl'idruri dei radicali alcolici, essile, amile ed eptile che sono liquidi, oltre ad alcuni composti solidi, il naftalene, l'antracene, il paranaftalene, il crisene, il pirene e le paraffine.

Di mano in mano che si svolgono i prodotti più volatili, succedono altri nei quali la volatilità va decrescendo, e questi, aumentando la temperatura, o passano vaporizzando, ovvero si scompongono in nuovi prodotti, parte dei quali è più volatile, e parte rimane fissa.

Quando nelle sostanze organiche distillate a secco la proporzione dell'idrogeno, dell'ossigeno e dell'azoto che rimane nel residuo, dopo lo sviluppo dei primi prodotti, è sufficiente per formare composti volatili col rimanente del carbone a temperatura più gagliarda di quella usata nel principio della distillazione, nulla rimane allora nella storta di carbone fisso; ma se il totale del carbonio è soverchio rispetto alla quantità degli altri tre elementi, per ingenerare dei prodotti volatili, avanza del carbone, che tiene seco in combinazione pertinace una tenue proporzione dei detti elementi gasosi, i quali non se ne distaccano del tutto se non portando il calore al bianco rovente.

Quei corpi organici che contengono una proporzione media di ossigeno, come gli zuccheri, le gomme, il legno, ecc., forniscono una notevole quantità di carbone come residuo fisso, perchè l'idrogeno, mentre da un lato si sprigiona combinato col carbonio, dall'altro lato si unisce coll'ossigeno in istato di acqua: la quantità del carbone residuo è poi tanto maggiore, quanto più regolata e bassa l'azione del calore, poichè in tal caso la proporzione dell'idrogeno che si unisce coll'ossigeno è maggiore. Dai composti ricchi di ossigeno si ottengono in copia ossido ed acido carbonico; da quelli ricchi d'idrogeno e scarsi di ossigeno si hanno idrocarburi principalmente, in forma di gas e di materie oleose, cristallizzabili, resinose, ecc.

Se il composto, durante la distillazione, si ammollisce o si liquefà, la qual cosa succede di frequente, il carbone rimanente è rigonfio e spugnoso, come quello che si ha dallo zucchero e dalle resine, o pieno di pori come quello che rimane dall'acido tartarico o dal citrico; se poi resta solido, come il legno, in allora conserva la forma della sostanza sottoposta alla distillazione, colla struttura che dessa possedeva, tranne che n'è diminuito il volume.

Il platino spugnoso, perchè agevola la conversione dei liquidi in vapore, può favorire lo scindersi compiuto delle sostanze organiche, a cui sia stato commisto, in prodotti volatili, a temperatura più bassa di quella occorrente perchè vi si trasformino da sole. L'acido tartarico scaldato accuratamente colla spugna suddetta, si divide in acido carbonico ed in un prodotto scolorito che distilla e cristallizza.

I prodotti diversi che si ritraggono per via della distillazione secca possono essere classificati nella maniera seguente, a norma delle loro proprietà fisiche:

1° *Gas.* — Idrogeno ed azoto; ossido di carbonio ed acido carbonico; acido solfidrico (ed in certi casi il bromidrico e l'iodidrico); idrogeno protocarbonato, gas olefico e tetretile; qualche volta cianogeno. Insieme coi gas rimangono diffusi i vapori di olii empireumatici e di solfuro di carbonio.

2° *Distillato liquido.* — Acqua, e questa in parte deriva da quella d'idratazione o di capillarità delle sostanze decomposte, in parte s'ingenera dalla combinazione dell'ossigeno e dell'idrogeno delle sostanze stesse. Nell'acqua poi si trovano disciolti de' liquidi alcolici, come aldeide, alcole metilico, lignone ed acetonio; alcuni acidi, tra cui più di consueto l'acido acetico. Ciò si riferisce in modo speciale a quei corpi i quali non contengono azoto tra i componenti, e la soluzione acquosa possiede reazione acida.

Se il corpo è azotato, in allora lo stillato acquoso contiene acido cianidrico in tenue proporzione e molta ammoniaca, insieme con alcune basi organiche del tipo ammoniacale, come l'etilammina, la metilammina, ecc. Se l'ammoniaca è scarsa, rimane saturata dall'acido acetico o da altro acido forte che può essere in cambio dell'acetico, e il liquido acquoso è di reazione neutra od acida; ma se il corpo distillato contiene in abbondanza i principii azotati, in allora gli acidi forti non sono in proporzioni da saturarla, e l'eccedente dell'alcali è combinato coll'acido carbonico, onde in istato di carbonato ammoniacale rende alcalina la soluzione. Dalla detta differenza di reazione si sogliono distinguere i corpi organici non azotati dagli azotati. I primi forniscono un liquido acquoso acido, che non isvolge ammoniaca anche trattandolo colla potassa caustica; gli altri lo danno alcalino, o che svolge ammoniaca con aggiungervi potassa. Qualora però un corpo non azotato fosse stato mescolato col nitro, prima di sottoporlo alla distillazione secca, in allora distillandolo può ingenerare ammoniaca; tale è la gomma arabica, la quale distillata con una decima parte di nitro produce ammoniaca, e lascia un carbone piroforico, contenente cianuro di potassio.

3° *Olii empireumatici e bitume.* — È una mescolanza di odore sgradevole, o piuttosto fetida, di olii empireumatici, di resine, idrocarburi solidi, accompagnati spesso da basi volatili, da una sostanza pultacea bruna, e da un'altra sostanza bruna solubile nell'acqua e nell'alcole, e che dà origine colla barita, colla potassa e colla calce a composti insolubili. Il catrame più puzzolente deriva dalle sostanze più altamente azotate, come la gelatina e l'albume

Digitized by Google

d'ovo. Unverdorben attribuisce quel cattivo odore ad un prodotto speciale oleoso e d'indole acida, che chiamò *acido empireumatico*, il quale differisce di proprietà, conforme alla sostanza da cui trasse origine, essendo talvolta più leggiero e tal altra più specificamente pesante dell'acqua.

4° *Sublimato.* — Consta talvolta di un acido, come, ad esempio, l'acido pirogallico, o d'idrocarburi solidi, volatili e cristallizzabili, come la naftalina, e talvolta di carbonato di ammoniaca, come nella distillazione secca degli ossi.

5° *Carbone.* — Il residuo carbonoso, che contiene eziandio le materie minerali o ceneri del corpo distrutto, è idrogenato se deriva da sostanze non azotate; azotato se da sostanze azotate. Quando la materia è non azotata, ed in forma polverosa, come segatura di legno, o in parti minute e sottili, come le foglie di certe piante, o misto con allumina, ossido di ferro, ecc., piglia fuoco spontaneamente allorchè si trae fuori, ancora caldo e secco, dal recipiente, perchè condensa con rapidità l'ossigeno dell'aria. Ciò fa pure talvolta il carbone di certi legni porosi, purchè non abbia soggiaciuto a temperatura troppo elevata, e quindi non siasi molto contratto per l'azione del calore. Notammo che le sostanze soggiacenti a fusione lasciano un carbone spugnoso e tumefatto, il quale comunemente non si accende, purchè raffreddato fino ad un certo limite, allorchè sia posto in contatto dell'aria.

Il grado di temperatura a cui si procede può modificare in modo notevole la qualità dei prodotti; Il litantrace distillato al calore rosso vivo ingenera in grande proporzione de' prodotti gasosi, e comparativamente una quantità tenue d'idrocarburi liquidi; al rosso scuro gl'idrocarburi sono più copiosi.

Distillazione col vapore. — Violette per distillare il legno a temperatura misurata si valse del vapore di acqua sopraccaldo (vedi vol. III, pag. 707), con che riuscì a trasformare il legno in prodotti carbonosi, più o meno decomposti, a seconda del grado di calore con cui si procedette nell'operazione. Per la qual cosa ottenne carboni paragonabili più alle materie umide che ai veri carboni, e che furono detti *carboni rossi;* poi altri prodotti carbonosi più ricchi gradatamente di carbonio e più poveri di elementi gasificanti, cioè d'idrogeno e di ossigeno. Ne fu fatta un'applicazione importante, pei carboni con cui si fabbricano le polveri piriche per le artiglierie.

DITOLILE (*chim. gen.*). — Questo idrocarburo, isomero del dibenzile, scoperto da Cannizzaro e Rossi, è stato ottenuto per la prima volta allo stato impuro da Fittig (1) per l'azione del sodio sul bromotoluene, che si ottiene facendo agire a freddo il bromo sul toluene.

Il bromotoluene bollente a 179-180° si diluisce con etere anidro o con un idrocarburo a temperatura di ebollizione piuttosto bassa, e poi vi si aggiunge un poco più della quantità calcolata di sodio in pezzetti e si abbandona il miscuglio per più giorni a se stesso. Quando s'impiega l'etere anidro come solvente, allora la reazione è rapida ed è completa dopo poco tempo a freddo, mentre quando s'impiega un idrocarburo, come le parti più volatili della benzina commerciale, sono necessarii più giorni, e per completare la reazione bisogna infine scaldare a bagno maria. Dopo ciò si sottomette il tutto alla distillazione, la quale deve spingersi sino a tanto che non distilla più nulla, oppure si estrae la massa con etere o altro solvente e poi si sottopone alla distillazione questa soluzione separata dal bromuro di sodio e dall'eccesso del sodio. Nella rettificazione si raccoglie a parte ciò che passa fra 270 e 290 gradi, che è un miscuglio di dibenzile e del nuovo idrocarburo; per separarli si abbandona questo miscuglio per più giorni ad una temperatura fra gli 8 e 10 gradi, con che si depone una sostanza solida che, secondo Fittig, è dibenzile: il ditolile rimane liquido ed a questa temperatura conserva in soluzione solo una piccola quantità di dibenzile; perciò si decanta dai cristalli e si distilla; ma la maggior parte si volatilizza fra 270 e 273°, e solo una piccola quantità fra 273 e 283; quest'ultima porzione si abbandona nuovamente per due giorni ad una bassa temperatura, con che cristallizza ancora del dibenzile, ed il liquido che si separa bolle ora tutto sotto 273°. Rettificando infine le porzioni riunite volatili fra 270 e 273°, si ottiene il ditolile *puro* bollente da 171 a 172°.

Il ditolile, ottenuto nel modo descritto, viene descritto dal Fittig come un liquido completamente scolorito, limpido come l'acqua e che rifrange fortemente la luce; il suo peso specifico a 10°,5 fu trovato = 0,9945; bolle a 272°; è insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcole bollente, meno nel freddo.

Dopo queste esperienze di Fittig, essendo stato dimostrato da Hübner e Wallach da una parte, e da Körner dall'altra, che il bromotoluene preparato per l'azione del bromo sul toluene era un miscuglio di almeno due isomeri, dei quali uno molto ben definito e solido alla temperatura ordinaria, ne venne la necessità di una riverifica di tutte le esperienze ch'erano state fatte col bromotoluene cennato. Ed infatti fu preparato il ditolile col bromotoluene solido da una parte e col liquido dall'altra, e fu visto che i corpi che così si ottengono hanno dei caratteri molto lontani da quello ottenuto dal Fittig.

Il ditolile corrispondente al bromotoluene solido, ossia il *paraditolile*, è stato preparato da Th. Zio-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 178.

cke (1) sciogliendo il bromotoluene cristallizzato nell'etere anidro e trattandolo con la quantità necessaria di sodio in pezzetti: bisogna raffreddar bene il miscuglio, se no la reazione diventa troppo energica e si sviluppa e si rigenera una grande quantità di toluene. La massa che si ottiene quando la reazione è completa si estrae con etere; la soluzione separata dal bromuro di sodio si distilla per separare l'etere ed il toluene, ed il residuo sciropposo denso che si ottiene, si scioglie in poco etere, vi si aggiunge una considerevole quantità di alcole e si svapora sino a volatilizzazione di tutto l'etere; allora si separa pel raffreddamento una grande quantità di una sostanza solida gialla, solubilissima nell'etere, nel cloroformio e nella benzina, e pochissimo solubile nell'alcole, e la cui natura non è stata definita. Si separa tale sostanza, ed il residuo della soluzione alcolica svaporata si sottopone alla distillazione; con ciò passa un olio scolorito, il quale si solidifica per la maggior parte nel recipiente. Si spremono i cristalli per separarli dalla sostanza oleosa che li imbratta, e si ricristallizzano dall'alcole e dall'etere; per lo svaporamento lento di una soluzione eterea si ottengono magnifici prismi splendenti; pel raffreddamento di una soluzione alcolica lo stesso corpo cristallizza invece in fogliuzze bianche riunite. La sostanza solida così ottenuta è il *paraditolile puro;* esso si fonde a 121° e cristallizza nel sistema monoclino. La piccola quantità di sostanza oleosa che si ottiene insieme coi cristalli di paraditolile bolle fra 283 e 288° ed ha la composizione del ditolile.

Contemporaneamente a Zincke, esaminava pure l'azione del sodio sul bromotoluene solido il signor W. Louguinine (*Gazzetta chimica italiana*, I, p. 398), il quale però aveva confuso in un esame superficiale il paraditolile per stilbene e riconobbe in seguito il suo errore (*Berichte der deutschen chem. Gessell.*, IV, p. 514).

Il signor Louguinine ha pure esaminato l'azione del sodio sul bromotoluene liquido, che si produce insieme col bromotoluene solido nell'azione del bromo sul toluene, ed ottenne così insieme ad una piccola quantità di ditolile solido un olio aromatico bollente a 272-277°; però queste esperienze non essendo state fatte con un prodotto puro, non possono condurre a nessun risultato positivo, ed attualmente perciò dei tre ditolile teoreticamente possibili, e corrispondenti ai tre bromotoluoni, non possiamo considerare come veramente conosciuto che quello corrispondente alla serie *para* che è stato esaminato da Zincke. Oltre a questo conosciamo pure il suo isomero *dibenzile*, di cui non può teoricamente esistere che una sola modificazione, ed inoltre una delle tre modificazioni possibili del *benziltolile*, che è stata recentemente ottenuta dallo stesso Zincke (1).

Questo nuovo idrocarburo, la cui costituzione può rappresentarsi colla formola di struttura

$$C^6H^5.CH^2-C^6H^4.CH^3,$$

mentre al ditolile e al dibenzile debbono assegnarsi quelle

$$C^6H^5.CH^2—CH^2.C^6H^5 \text{ (dibenzile)}$$

$$CH^3.C^6H^4—C^6H^4.CH^3 \text{ (ditolile)},$$

si ottiene, in modo analogo al difenilmetane, scaldando il toluene con cloruro di benzile e limatura di zinco. Il benziltolile bolle a 277°, e non si solidifica a 30°; ha un odore di frutta; è solubile facilmente nell'alcole e nell'etere, ed insolubile nell'acqua; il suo peso specifico è 0,995 a 17°,5. Il bromo ne dà prodotti di sostituzione; l'acido nitrico concentrato lo trasforma in un nitroderivato liquido; con un miscuglio di acido nitrico ed acido solforico si ottengono derivati nitrici solidi, ma difficilmente cristallizzabili. Degni di particolare interesse sono i derivati che si ottengono nella sua ossidazione (Zincke, *Berichte* ecc., IV, p. 510).

Facendo bollire il benziltolile per lungo tempo con bicromato potassico ed acido solforico diluito, si ottiene un olio bollente ad alta temperatura, un poco di acido carbonico, acido benzoico ed acetico, ed una grande quantità di un acido della formola $C^{14}H^{10}O^3$, al quale Zincke ha dato il nome di acido benzoilbenzoico, rappresentandone la struttura colla formola

$$C^6H^5—CO—C^6H^4.CO^2H.$$

L'*acido benzoilbenzoico* allo stato secco forma una polvere bianca o pure piccoli aghi splendenti; è pochissimo solubile nell'acqua fredda, un poco più nella calda, e si scioglie bene nell'etere, nell'alcole e nell'acido acetico; si scioglie pure nell'acido solforico concentrato senza colorarsi; si fonde a 194-195° e si sublima a più alta temperatura in aghi molto simili a quelli dell'acido benzoico.

Il suo *sale di bario*, $(C^{14}H^9O^3)^2Ba+H^2O$, cristallizza in aghi della soluzione acquosa bollente, e perde l'acqua di cristallizzazione a 150-160°; svaporando la sua soluzione satura si ottiene per lo più in pagliuzze anidre splendenti; è poco solubile nell'acqua ed insolubile nell'alcole assoluto.

Il *sale di calcio*, $(C^{14}H^9O^3)^2Ca+2H^2O$, cristallizza pure in aghi ed è più solubile del sale baritico.

Il *sale di argento*, $C^{14}H^9O^3Ag$, è un precipitato bianco, poco alterabile alla luce e al calore ed un poco solubile in molta acqua calda.

L'acido benzoilbenzoico è un acido acetonico, e

(1) *Berichte der deut. chem. Gesell.*, 1871, t. IV, p. 396, e *Gazzetta chimica italiana*, I, p. 358.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1871, IV, 298.

Digitized by Google

può unirsi coll'idrogeno formando un acido della formola $C^{14}H^{12}O^3$, o meglio

$$C^6H^5—CH.OH—C^6H^4.CO^2H,$$

che è stato chiamato da Zincke *acido benzidrilbenzoico*; quest'acido, separato dai suoi sali, si presenta in piccoli aghi; è un poco più solubile nell'acqua del precedente; nell'alcole e nell'etere è facilmente solubile, difficilmente nel cloroformio e nel toluene; si fonde a 164-165°, e non può sublimarsi; per ossidazione si trasforma nuovamente in acido benzoilbenzoico.

Il *sale baritico* dell'acido benzidrilbenzoico cristallizza per lento svaporamento della sua soluzione acquosa in lunghi aghi aggruppati a stella, sufficientemente solubili: è anidro.

Il *sale di calcio*, $(C^{14}H^{11}O^3)Ca+5H^2O$, cristallizza in aghi e perde l'acqua di cristallizzazione a 150-160°.

Il *sale di argento*, $C^{14}H^{11}O^3Ag$, è un precipitato bianco, solubile in molta acqua calda.

L'acido benzidrilbenzoico scaldato con acido iodidrico a 150°, come tutti gli acidi ad esso simili, ha sostituito l'ossidrile dall'idrogeno e fornisce un acido, $C^{14}H^{12}O^2$, isomero coll'acido difenilacetico di Jena: quest'acido, detto da Zincke *benzilbenzoico*, ha la struttura espressa dalla seguente formola:

$$C^6H^5.CH^2.C^6H^4.CO^2H.$$

Esso cristallizza dall'acqua bollente in aghi microscopici; dall'alcole in grossi aghi o in lamine; è pochissimo solubile nell'acqua; è molto solubile nell'alcole, nell'etere e nel cloroformio; si fonde a 154-155°, e può sublimarsi ad alta temperatura. I sali di quest'acido sono difficilmente cristallizzabili; quello di *bario* $(C^{14}H^{11}O^2)^2Ba$ forma croste bianche pochissimo solubili nell'acqua e nell'alcole; quello di *calcio* è pure incristallizzabile; il sale di *argento* è un precipitato bianco che si altera alla luce. Quest'acido si produce pure ossidando il benziltolile con acido nitrico diluito.

Infine dobbiamo accennare che la sostanza oleosa che si ottiene insieme all'acido benzoilbenzoico nell'ossidazione del benziltolile non è altro che il metilbenzofenone $C^6H^5-CO—C^6H^4—CH^3$.

Bolle a 307-312°; ha un debole odore aromatico e fornisce per ulteriore ossidazione l'acido benzoilbenzoico.

DIURETICI, sin. *Aperitivi* (*farm.*). — Medicamenti che posseggono la qualità di provocare la secrezione dell'urina.

Si hanno due mezzi per ottenere la diuresi, l'indiretto e il diretto; cioè, o facendo trangugiare acqua in abbondanza e rimovendo le cause che impediscono l'escrezione urinaria, od amministrando medicamenti i quali operano stimolando i reni e agiscono specificamente su di essi. Provocando l'orinazione si diminuisce il volume del sangue, d'onde la sete e la facoltà assorbente dei ricettacoli sierosi.

I *diuretici* sono detti *acquosi*, e consistono in bibite calde, mantenendo fredda la pelle; i *salini*, che è quanto a dire i purgativi, in soluzioni diluite, e tra di essi gli acetati, i carbonati e i nitrati alcalini ed i sali ammoniacali; gli *acidi* quando siano in soluzioni allungate, e particolarmente gli acidi nitrico e formico; gli *alcolici*, quali la birra, i vinetti bianchi; i *vegetali lenitivi*, che comprendono molte piante, fra cui l'asparago, l'avena, la borragine, il copaibe, il ginepro, ecc.; i *chimici*, come l'*asparagina*, l'*urea*, il *catrame*; finalmente i *diuretici acri ed amari*, quali la scilla, il colchico, la digitale, le cantaridi.

DIVIDIVI (*chim. tecn.*). — Detto anche *libidibi*, *nacoscol*, *ovatta platta*. Frutti della *cæsalpinia coriaria* di Willd., albero frequentissimo nei luoghi marittimi della Colombia, delle Antille e del Messico, ricchi di materia astringente, per cui si usano nella concia delle pelli. La buccia esterna del baccello è ricca di tannino, di sollecita trasformazione in acido gallico. Il tannino che se ne estrae fornisce facilmente acido pirogallico quando si sottopone a distillazione secca.

DIVISIONE (*farm.*). — Operazione mediante la quale si sminuzzano più o meno le sostanze che si devono somministrare come medicamento, sia nella forma in cui si riducono e senz'altra preparazione, sia mescendole, impastandole in pillole, sottoponendole a macerazione, digestione, cottura, sublimazione od altro, per ottenerne i prodotti prescritti.

La divisione o è grossolana come nella concassazione e triturazione, o fina come nella polverizzazione, nella levigazione, nella limatura.

Si fa eziandio la divisione dei liquidi col mezzo di apparecchi appositi d'onde si fanno schizzare con forza in gocciole o zampilli sottilissimi, come si fa per l'etere, diretto contro una parte a sedarne il dolore, o per suddividere le acque minerali e farle assorbire per via di respirazione dagli ammalati, come fu esposto nel vol. 1°, pag. 372, in ACQUE MINERALI POLVERIZZATE.

DOCIMASTICA (*chim. anal.*). — È così chiamata quella parte della chimica analitica che ha per oggetto di determinare la natura e le proporzioni degli elementi utili che sono contenuti in un minerale, o di stabilire la composizione quantitativa di una lega metallica. La docimastica torna utile soprattutto all'industriale, cui insegna quanto possa ripromettersi dal trattamento metallurgico di una data miniera, additandogli nel tempo stesso le migliori regole da seguire in detto trattamento, onde possa raggiungere il massimo risultato utile colla maggior possibile economia. Si può quindi considerare la docimastica come una parte essenzialissima dell'arte metallurgica; e

Digitized by Google

sebbene tali due discipline differiscano spesse volte nei mezzi, tendono entrambe ad un medesimo oggetto.

Le operazioni docimastiche richiedono metodi diversi secondo le diverse nature dei saggi e lo scopo che vuolsi raggiungere; perciò siffatto ramo di analisi dividesi in altrettante parti quanti sono i metalli che si possono estrarre dalle diverse miniere. Avvi, infatti, una docimastica speciale per l'oro, per l'argento, pel ferro, pel rame, pel piombo, ecc., di cui il lettore troverà ampia descrizione negli articoli relativi ad ognuno degli accennati metalli.

I metodi docimastici devono poi differire dagli altri metodi analitici per semplicità e prontezza di esecuzione, non iscompagnate però nel tempo stesso dalla maggior possibile esattezza. È facile rilevare la necessità delle sovra indicate condizioni quando si pensi che il più delle volte i saggi docimastici si eseguiscono nell'officina stessa in cui si fa il trattamento metallurgico, e con un corredo di materiali operaratorii piuttosto ristretto. S'aggiunga che per lo più occorre di esaminare in breve tempo un gran numero di minerali o di prodotti della lavorazione; in molti casi poi l'operatore non mira che al dosamento esatto di un sol corpo; se pur talvolta non si contenta, anche per tal corpo, soltanto di risultati approssimativi da cui trarre un qualche criterio circa il rendimento metallurgico. Per conseguire il suo scopo la docimastica si serve dei saggi per la *via secca* e di quelli per *via umida*. I primi, quasi sempre meno esatti che i secondi, possono essere tuttavia comparabilissimi fra di loro ogni qual volta sono condotti colla necessaria diligenza; si preferiscono poi in generale a quelli della seconda maniera, per l'analogia che d'ordinario presentano col trattamento metallurgico stesso: in metallurgia, infatti, giova pur sempre distinguere la quantità reale di metallo contenuta in un minerale dalla quantità dello stesso metallo che praticamente si può ricavare. Dovendosi procedere per via umida, si preferiranno, per quanto è possibile, i metodi di determinazione volumetrica a quelli fondati sull'impiego della bilancia, essendo i primi più rapidi e quasi sempre più esatti che non siano i secondi.

È pur d'uopo di non mai dimenticare che l'esame chimico di un minerale non potrà condurre a risultati veramente utili che quando il campione sia convenientemente scelto; non saranno quindi mai troppe le precauzioni da usare nella presa del saggio, acciò la piccola quantità di materia sulla quale si opera rappresenti con esattezza la composizione media della miniera o del prodotto sulla cui importanza devesi emettere un giudizio.

DOEGLICO ACIDO, $C^{19}H^{36}O^{2}$ (*chim. gen.*). — L'olio che si estrae dalla *balena rostrata*, detta *doegling* nelle isole Faröe, fornisce quest'acido qualora si tratti coi reagenti opportuni.

Il quale olio, che fu esaminato da Scharling, ha il peso specifico di 0,868 a 20° e di 0,981 a 11°; diventa torbido a 8° e depone un grasso solido a 0°, più copiosamente a — 8°. Scharling analizzandolo vi trovò 79,9 p. c. di carbonio e 13,4 d'idrogeno; contiene copiosamente del *doeglato di doeglile* con una tenue quantità di gliceridi. È privo d'iodio. Si scioglie in 2 p. di alcole assoluto bollente ed in 22 di alcole acquoso. Esponendolo all'aria assorbe ossigeno, diventa più denso e più vischioso, ed in ultimo si secca. Bruciandolo dà più bella fiamma nelle lampade che non faccia l'olio comune, e si può purificare dall'odore disgustoso lasciandolo esposto al sole in contatto dell'acqua, o dibattendolo con acqua di calce, o sciogliendolo nell'alcole bollente.

L'olio di doegling consta di più materie grasse sciolte insieme. Allorquando si tiene per un certo tempo a — 8°, si divide in un olio liquido ed in un grasso solido, fusibile a 24° e in cui si riscontra un poco di spermaceti: saponificandolo fornisce un sapone torbido, contenente una tenue proporzione di un acido grasso identico od isomerico coll'acido caprico. Trattandolo coll'ossido di piombo, dà nascimento ad un sapone metallico solubile nell'etere, ed è il più, e ad un sapone insolubile, e che è in piccola dose.

Il composto insolubile nell'etere consta di un miscuglio di un corpo grasso fusibile a 49° con altro che è fusibile a 100° senza scomposizione. Il composto solubile nell'etere, trattato cogli acidi, fornisce l'acido doeglico, di colore giallo, della formola $C^{19}H^{36}O^{2}$, appartenente alla serie dell'acido oleico, perfettamente liquido e chiaro a 16°, e che si solidifica alquanto a 0°.

Arrossa il tornasole, dà nascimento all'etere doeglico $C^{19}H^{35}(C^{2}H^{5})O^{2}$, e ad un sale baritico $(C^{19}H^{35}O^{2})^{2}Ba''$, non fusibile a 100°, e solubile nell'alcole.

Sottoponendo alla distillazione secca l'olio di doegling, fornisce un liquido scolorito, formato di più corpi grassi, con acidi volatili, tra cui il butirrico, e molti idrocarburi. Trattando lo stillato col carbonato di soda e l'acqua, rettificandolo separato, digerendolo col potassio, rettificandolo di nuovo, se ne trae un idrocarburo liquido e scolorito $C^{12}H^{24}$, di odore aromatico forte, e il cui vapore ha la densità = 5,8. Proverrebbe dalla decomposizione dell'ossido di doeglile $C^{24}H^{50}O$ contenuto nell'olio:

$$C^{24}H^{5}O - H^{2}O = 2C^{12}H^{24}.$$

L'olio di doegling coll'acido nitroso s'imbruna e si solidifica; così solidificato, ripigliandolo coll'alcole cede una materia solubile facilmente e di colore giallo rossiccio, ed una materia meno solubile, solida, cristallizzabile e scolorita, che non fu peranco studiata.

DOLIUM GALEA (UMORE SALIVALE DEL) (*chim. gen.*). — Il *dolium galea* è un mollusco, noto dai tempi antichi, e che i pescatori napoletani conoscono col nome di *tofa*. L'animale secerne un liquido acidissimo da due glandole accoppiate, che possiede in cambio delle salivali, ed i cui condotti escretori, che sono di squisita contrattilità nel vivente, si diramano fino agli organi della masticazione.

De Luca e Panceri raccolsero l'umore salivale, che trovarono di sapore acido forte, e che, ottenuto per la semplice spremitura delle glandole, era incoloro, un poco opalescente per una materia organica solfoazotata, che precipitarono col mezzo dell'alcole. Scomponeva i carbonati alcalini e terrosi, arrossava il tornasole; concentrato e svaporato su lamina di platino, svolgeva fumi bianchi ed irritanti, densissimi, acidissimi, lasciando un lieve residuo appena bruniccio. Concentrato e fatto reagire sul rame, svolgeva anidride solforosa e produceva solfato di rame; formava solfato di barita coi sali solubili baritici. Analizzandolo vi riscontrarono i seguenti componenti:

Acido solforico libero (SO^3) . .	3,42	3,3
» » combinato . .	0,20	0,1
Cloro in istato di cloruro fisso .	0,58	0,6
Potassa, soda, magnesia, ferro, acido fosforico, materia organica solfo-azotata	1,80	2,4
Acqua	94,00	93,6
	100,00	100,0

In altra analisi eseguita posteriormente:

Acido solforico	4,05
Cloro	0,02
Potassa, soda, calce, magnesia, acido fosforico, ferro, materie organiche azotate e solforate	6,43
Acqua.	89,50
	100,00

L'umore salivale di altri molluschi contiene pure acido solforico libero, cioè il *tritonium nodiferum* Lk; il *tritonium coniugatum* Lk; il *tritonium cutaceum* Lk; il *tritonium hirsutum* Fab. Col.; la *cassis sulcosa* Lk; la *cassidaria echinophora* Lk; il *murex trunculus* L.; l'*aplysia camelus* Cuv., ecc. ecc.

Il liquido salivale del *dolium* non è putrescibile, e dopo tre mesi non manifestava odore sgradito, per l'azione conservatrice dell'acido solforico libero.

L'acido suddetto deve considerarsi come elemento necessario alle funzioni organiche dei molluschi che lo contengono; vivendo essi in vicinanza di roccie petrose, ed avendo una conchiglia formata quasi solamente di carbonato calcare con un poco di carbonato magnesico, se ne giovano per decomporre i calcari naturali e rendere solubile la calce che vogliono assimilare.

Nell'interno delle loro glandole salivali si riscontra anche dell'acido carbonico libero, il quale se ne sprigiona in forma di gallozzoline.

DOLOMIA ARTIFICIALE (*chim. gen.*). — Sterby Hunt fece varii sperimenti per riconoscere l'origine delle dolomie naturali. A suo avviso, l'origine dei carbonati alcalini deriva dall'azione dell'acido carbonico atmosferico sui silicati; dapprima sarebbesi formato carbonato di soda, il quale avrebbe precipitato il cloruro di calcio abbondante nell'oceano primitivo, nè quello di magnesia sarebbesi poi deposto, se non dopo la quasi compiuta precipitazione del carbonato calcare.

Per ottenere un calcare anidro calcico-magnesico, avente la composizione della dolomia, e solubile a poco a poco nell'acido acetico debole, si deve scaldare a poco a poco da 120 a 150° c. un misto di carbonato di calce e di carbonato idratato di magnesia.

Torna poi difficile di riuscire, evaporando, ad una separazione compiuta del gesso da un liquido che contenga solfato di calce e bicarbonato di magnesia, perchè questo perde una porzione dell'acido carbonico, si converte in sesquicarbonato, il quale reagisce sul solfato di calce, e rigenera carbonato di calce e solfato di magnesia. Eseguendo l'operazione in atmosfera contenente parecchi centesimi di gas carbonico, e con un recipiente in cui sia del cloruro di calcio fuso per assorbire l'acqua, la detta scomposizione non succede più; il gesso cristallizza ed il bicarbonato di magnesia rimane disciolto nelle acque madri. Siccome poi negli antichi tempi geologici l'aria era più ricca di acido carbonico, si può argomentare che in allora il gesso si deponesse indecomposto dalle acque, e la magnesia rimanesse sciolta in bicarbonato, che poi a sua volta avrebbe ingenerata la dolomia. Da ciò verrebbe spiegato come si riscontrino associati gesso e dolomia dai terreni più antichi fino a quelli del periodo terziario.

Un silicato alcalino versato a poco a poco in una soluzione mista di un sale di magnesia e di calce precipita dapprima silicato di magnesia, indi silicato di calce: ciò avviene perchè il secondo è solubile alquanto nell'acqua, ed anzi intorbida le soluzioni magnesiache.

DOLOMITE (sin. *Dolomia*, *Calce carbonata magnesifera*) (*chim. miner.*). — Si può riguardare la dolomite come l'associazione meccanica o poligenica del carbonato romboedrico di calce col carbonato omeomorfo di magnesia. Può variare grandemente la reciproca proporzione di questi due carbonati, ri-

Digitized by Google

sultandone delle varietà mineralogiche rese viemaggiormente distinte dalle aggiunte di dosi più o meno grandi di carbonato di ferro, di manganese, ecc.

Le sue forme cristalline prevalenti sono del tipo romboedrico; nella dolomite normale R : R=106°, 15'. Non di raro i suoi cristalli sono curvilinei, con belle geminazioni e con notevole nitidezza. Possono raggiungere dimensioni colossali, comporsi in gruppi cospicui ed ornamentali.

Dur. =3,5...4; peso sp. =2,9. Quando è pura è candida, incolora; ma assume tinte accidentali se accompagnata da sostanze eterogenee, e dai carbonati di ferro o di manganese. I cristalli ne sono raramente limpidi, più spesso sono resi translucidi da interne discontinuità e da sfaldature. Al cannello si dissocia, al pari del carbonato di calce puro. Coll'acido cloridrico dà effervescenza più debole in confronto della calcite.

Se ne hanno delle varietà lamellari, granulari, saccaroidi, terrose, amorfe e compatte. Altre varietà sono date dall'associazione della dolomite propriamente detta con i carbonati di ferro, di manganese o più raramente di zinco. Talune di queste varietà ebbero nomi distinti, come apparisce dal seguente prospetto di analisi. I. *Dolomite del San Gottardo*, anal. di Lavizzari. II. *Dolomite della Spezia*, anal. di Laugier. III. *Miemite, di Miemo in Toscana*, anal. di Rammelsberg. IV. *Brossite di Traversella*, anal. di Hirzel. V. *Dolomite zincifera di Altenberg*, anal. di Monheim. VI. *Gurhofian, di Gurhof*, an. di Klaproth. VII. *Conite di Meissner*, an. di John. VIII. *Calcare magnesiano di New-Galena*, anal. di Withney.

	I.	II.	III.	IV.
Carbonato di calce	55,77	55,36	57,91	52,71
id. di magnesia	43,59	41,30	38,97	33,46
id. di ferro	—	2,00	1,74	11,13
id. di manganese	—	—	0,57	2,84
id. di zinco	—	—	—	—
	99,36	98,66	99,19	100,14

	V.	VI.	VII.	VIII.
Carbonato di calce	54,31	70,50	28,0	52,47
id. di magnesia	43,26	29,50	67 4	42,13
id. di ferro	0,99	—	3,5	1,78
id. di manganese	0,56	—	— Na K	0,87
id. di zinco	1,38	—	— Insol.	2,75
	100,50	100,00	98,9	100,00

DOMEYKITE (sin. *Rame arsenicale, Condurrite*) (*chim. miner.*). — Si trova in forma di particelle amorfe, in compenetrazioni, in arnioni, ecc., nelle miniere di Algodones a Coquimbo, di Sant'Antonio di Copiapo, ecc., nell'America meridionale. La varietà detta *condurrite* trovasi nella miniera Condurrow e presso Redruth in Cornovaglia. Scaldata nel tubo aperto svolge un sublimato cristallino, bianco, di acido arsenioso. Sul carbone, dopo la produzione dei fumi arsenicali, resta un globulo malleabile, metallico, che trattato con soda riducesi in rame puro. Non disciogliesi nell'acido cloridrico, bensì nell'acido nitrico. I. *Varietà di Copiapo*, analisi di Domeyko. II. *Varietà di Coquimbo*, anal. di Field. III. *Varietà di Bolivia* (*Corocoro*), analisi di Forbes. IV. *Condurrite di Cornovaglia*, analisi di Rammelsberg.

	I.	II.	III.	IV.
As.	23,29	28,26	28,41	18,70
Cu.	70,70	71,48	71,13	70,51
Fe.	0,52	—	—	0,66
Ag.	—	—	0,46	—
S.	3,87	—	— ins.	10,13
	98,38	99,74	100,00	100,00

DOPPLERITE (*chim. miner.*). — Sostanza amorfa, del gruppo degli idrocarburi ossigenati, minerali. Di colore bruno, quasi nero, pellucida se in lamelle tenuissime, friabile, è insolubile nell'alcole e nell'etere, ed ha durezza =5; p. sp. =1,089.

Si trova presso Aussee nella Stiria, a Goutin nell'Appenzell, ad Obbürg nella Svizzera, ecc.

Varietà di Aussee: C=51,09. — H = 5,29. — O =42,59. — Az. =1,03. =100. An. di Schrötter.

DOSI DEI MEDICAMENTI (*farm.*). — Tra le parti più importanti dell'arte di formulare è la determinazione delle dosi in cui si devono amministrare i medicamenti, poichè, sia che si tengano troppo scarse o si portino troppo in alto, ne possono succedere conseguenze funeste; nel primo caso di mancanza dell'effetto sperato, nel secondo di turbamenti gravi, e perfino di sintomi di venefizio, ed anche di un vero attossicamento. L'uno particolarmente può accadere quando si tratti di rimedii specifici in malattie mortali, come la chinina nella febbre perniciosa, e l'altro quando si diano rimedii eroici, quali il fosforo, l'acido prussico, i composti arsenicali, gli alcaloidi più gagliardi ed altre sostanze o vegetali o minerali fornite di azione potentissima.

Digitized by Google

Oltre a ciò, i medicamenti sogliono essere produttori di effetti fisiologici diversi a norma della dose onde sono propinati; il tartaro emetico, che opera come controstimolante dai 4 decigrammi ad 1 gr., provoca il vomito dai 5 ai 15 centigrammi, e purga quando si dia nella quantità di 5 milligrammi sciolto in molto veicolo. Similmente il solfato di soda ed il nitro si comportano come diuretici in dosi piccole, come purgativi in dosi maggiori. Il mercurio dolce in tenui porzioni è alterante; in ragione di qualche decigrammo purga; dai 2 ai 4 grammi eccita la salivazione e non purga. La causa delle differenze di azione che abbiamo accennate per le dette sostanze, come pure per altre che taciamo, deriva per lo più dall'essere assorbite compiutamente o no; così, il solfato di soda, in dosi copiose, agisce localmente irritando il tubo intestinale e suscita le deiezioni alvine; in dosi scarse, passa nel circolo, e fa accrescere l'emissione delle urine, e ciò avviene perchè le soluzioni saline vengono assorbite allorquando siano diluite, mentre producono risultati contrarii se concentrate, tendendo a diluirsi colla parte acquosa degli umori, onde tendono ad inaridire gli organi con sensazione di una sete ardente. Mentre succede uno scambio di sale e di acqua nello stomaco, una tenue parte del liquido salino, la meno concentrata, si diffonde per assorbimento; mentre la più concentrata, essendo sciolta, passa nel canale intestinale, ed irritando vi determina effetti purgativi.

Rispetto alle dosi è pure da osservare che qualora si tratta di sostanze insolubili o pochissimo, non arrecano il beneficio sperato se non nelle proporzioni per le quali divengono solubili col mezzo dei sughi gastrici; il superfluo valica il tubo digestivo senza utile di sorta, se pure non operi svantaggiosamente irritando esso ed il tubo intestinale per cui viene espulso. Tale è il caso pel ferro metallico, il quale non agisce nella clorosi tranne che per quel tanto che sia convertito in sali ferrosi solubili dagli acidi liberi del sugo gastrico, mentre il restante si riscontra nelle feci che tinge di bruno; tale pel calomelano, che opera come antelmintico, per quella proporzione onde si trasforma in bicloruro ed in altri prodotti solubili mercè i cloruri alcalini e gli albuminoidi, mentre, rispetto al soverchio, agisce irritando e purgando, quando è in dose notevole. Ne consegue che ogni qualvolta si desideri un'efficacia derivante dall'assorbimento, si dovrà amministrare il rimedio in dosi attenuate, replicatamente, e seguitando più giorni; in ispecie se trattisi di quelli il cui assorbimento suole essere lento e contrastato.

I medicamenti propinati in eccedenza sogliono produrre effetti di veneficio, ma ciò non succede per tutti, essendovene di tali, che, oltrepassando le dosi in cui palesano il massimo della loro virtù terapeutica, non pertanto non danno segno di mostrarsi più gagliardi: fra questi è l'aloe. Altre sostanze colle dosi aumentate appariscono meno attive che in proporzioni più miti; la scammonea, ad esempio, purga meglio in quantità di 1 grammo che di 2 grammi; l'olio di ricino, meglio in quantità di 15 che di 30 grammi.

Non si devono trascurare, allorchè si tratta di dosare un medicamento, nè le idiosincrasie speciali degl'individui, nè l'età, il sesso, l'abitudine, la complessione, il modo di vivere e parecchie altre condizioni, le quali debbono essere considerate dalla diligenza e dal criterio del medico. Le idiosincrasie, tanto tenute in conto dagli antichi, furono sprezzate da varii moderni, ma ora tornano in onore e giustamente.

Circa alle età, Gaubius stabilì le proporzioni più convenienti, pigliando a termine di confronto e come punto normale quella dell'adulto, al quale si dà la dose intiera: questo pei maschi. In conseguenza egli formò la tabella seguente, che noi riportiamo, non senza avvertire come tornerà opportuno al medico oculato di modificarla nei casi parziali, conforme la pratica lo avrà ammaestrato:

Per l'uomo adulto, cominciando al di sopra dei

20 fino ai 60 anni	1 dose
a 20 anni	$^2/_3$ »
a 14 »	$^1/_2$ »
a 7 »	$^1/_3$ »
a 4 »	$^1/_4$ »
a 3 »	$^1/_6$ »
a 2 »	$^1/_8$ »
al di sotto di un anno	$^1/_{10}$ »

Dai 60 anni in poi si verrà diminuendo gradatamente. Quanto alle donne, si amministrano dosi più deboli che ai maschi.

Hufeland fornì in proposito la tabella seguente, pigliando a punto di partenza per l'unità di dose quella che convenga al neonato fino ai 15 giorni di vita:

Dalla nascita al mezzo mese . .	1 dose
pel 1° mese	2 dosi
pel 2° »	4 »
pel 3° e 4° mese	5 »
pel 5° e 6° »	6 »
pel 7° e 8° »	7 »
pel 9° e 10° »	8 »
per l'11° »	9 »
pel 1° anno	10 »
pel 2° »	13 »
pel 3° »	16 »
pel 4° »	18 »
pel 5° »	20 »
pel 6° »	21 »
pel 7° »	22 »
per l'8° »	23 »

Digitized by Google

pel 9°	»	24 dosi
pel 10°	»	25 »
pell'11°	»	26 »
pel 12°	»	27 »
pel 13°	»	28 »
pel 14°	»	29 »
pel 15°	»	30 »
pel 20°	»	35 »
pel 25°	»	40 »

E qui occorrono alcune considerazioni circa al crescere o diminuire le dosi rispetto a parecchi casi parziali o generali.

1° Nei fanciulli la tolleranza per alcuni medicamenti può essere maggiore o minore in paragone degli adulti: comportano in dose più forte il calomelano e i drastici, ma si risentono più squisitamente dell'oppio e degli oppiacei.

2° Il mutamento di clima può rendere necessaria una variazione delle dosi; gl'Inglesi quando sono in Italia divengono meno atti a comportare quelle proporzioni di digitale e di antimoniali che loro sono prescritte nel luogo nativo.

3° Altre sono le dosi pei medicamenti introdotti nello stomaco, altre quelle che abbisognano somministrandoli in forma di clisteri, altre quando si appongano sulla cute: lo stomaco se ne risente con maggiore sensibilità, l'intestino ne richiede una quantità più abbondante, e per l'uso esterno si deve crescere ancora.

4° L'abitudine conduce generalmente alla convenienza di aumentare a gradi le dosi, a seconda che si vedono diminuire gli effetti mantenendo la dose precedente. L'oppio è fra i medicamenti a cui si assuefanno con più facilità gl'infermi, tanto che se ne ebbe di quelli che ne assunsero fino a 10 grammi per giorno, mentre basterebbe $^1/_2$ gr. per uccidere una persona non assuefattavi. Nel tetano si potè amministrarne un grammo per volta, replicando più volte, ogni due o tre ore, senza risultati notevoli. La tendenza all'abitudine consiglia nella prescrizione di cominciare dalle piccole dosi e di crescerle fino ad un certo limite; indi, allorquando si giunse ad un aumento alquanto ragguardevole, sospenderne l'uso, od amministrarlo per altra via; nel primo caso sostituendo altra sostanza di effetti somiglianti, e nel secondo amministrando, ad esempio, per clisteri quella dose che si amministrava per bocca.

La tolleranza non è da confondere coll'abitudine; quella può cessare tutto ad un tratto con manifestazione de' sintomi di avvelenamento; questa continua finchè si dà il medicamento. Si piglia abitudine per gli oppiacei, e si tollerano soltanto gli antimoniali. La ragione forse deriva da ciò che per gli uni il principio attivo si va espellendo per mezzo degli emuntorii, dopo le patite modificazioni nell'organismo, di mano in mano che si amministra, mentre per gli altri si va accumulando od *immagazzinando* in qualche viscere, come appunto succede dell'antimonio che si accumula nel fegato.

5° Può succedere che una data sostanza non produca apparentemente gli effetti desiderati, che anzi faccia rincrudire la malattia, sebbene prescritta nelle dosi convenienti; e ciò per qualche grave disturbo speciale, a seconda della sensibilità di certe persone. L'arnica, per esempio, turba talvolta il canale alimentare; la canfora e l'asafetida cagionano un malessere penoso: giova in detti casi cessarne l'uso ed affidarsi ad altri rimedii equivalenti. Comunque sia, necessita che si stia guardinghi dal confondere la presunta inefficacia per le dosi di un medicamento dalla mancanza di buoni risultati o dall'aumento del male; poichè potrebb'essere che ciò provenisse da azioni secondarie perturbatrici. Laonde non converrebbe ritentarli con ostinazione, amministrandoli in dosi crescenti.

Circa poi alle dosi dei medicamenti più attivi, fa d'uopo che il medico ed il farmacista ricordino quali sono i limiti da non oltrepassare per ciascuno nella loro prescrizione, e che il secondo non tralasci mai di tenerne conto allorquando deve spedire una ricetta in cui vegga che le quantità siano esagerate rispetto alle proporzioni più consuete in cui si sogliono propinare.

Il *Collegio Medico* di Prussia stabilì detti limiti, *pel massimo*, conforme alla tabella seguente:

Medicamenti	Dose massima
Acqua di mandorle amare . .	2 grammi
» di lauro ceraso . . .	2 »
Acetato di morfina	2 centigr.
» di piombo	5 »
Acido arsenioso	5 milligr.
Acido cianidrico medicinale . .	5 centigr.
Arseniato di potassa e di soda .	5 milligr.
Argento (nitrato di) fuso . .	2 centigr.
Belladonna (foglie)	20 »
Belladonna (radice polverizzata).	15 »
Cantaridi polverizzate . . .	3 »
Cloridrato di morfina . . .	2 »
Cloruro doppio d'oro e di sodio .	5 »
Cicuta (foglie)	20 »
Coloquintide	10 »
Creosoto	1 gocciola
Cianuro di mercurio	2 centigr.
Cianuro di potassio	3 »
Digitale (foglie)	20 »
Emetico	20 »
Estratto acquoso di aconito . .	10 »
» » di belladonna .	10 »
» » di cicuta . .	10 »
» » di digitale . .	10 »

Digitized by Google

Estratto acquoso di giusquiamo .	10	centigr.
» » di lattuca virosa	15	»
» » di oppio . .	5	»
» » di segala cornuta . . .	20	»
» » di semi di stramonio . .	5	»
» » di scilla . .	20	»
Estratto alcolico di aconito . .	5	»
» » di belladonna .	5	»
» » di coloquintide	5	»
» » di noce vomica	10	»
» » di scilla . .	10	»
Fosforo	1	»
Gomma gotta	20	»
Giusquiamo (foglie)	20	»
Laudano liquido del Sydenham .	20	goccie
Liquido arsenicale del Fowler .	10	»
Mercurio (bioduro)	2	centigr.
» (protoioduro) . . .	5	»
» (bicloruro) . . .	2	»
Noce vomica	10	»
Oppio	5	»
Olio essenziale di mandorle amare	1	goccia
Olio di croton tiglio	1	»
Scilla (bulbo)	20	centigr.
Stramonio (foglie)	5	»
» (semi polverizzati) .	20	»
Stricnina e suoi sali	1	»
Solfato di rame	10	»
Solfato di morfina	1	»
Solfato di zinco	15	»
Tabacco (foglie)	15	»
Tossicodendro (foglie) . . .	30	»
Tintura di cantaridi	10	goccie
» di colchico	20	»
» di coloquintide . . .	20	»
» di digitale	30	»
» di iodio	10	»
» di lobelia	30	»
» d'oppio	20	»
» di stramonio	15	»
» di tabacco	30	»
Veratrina	1	centigr.

Questi *massimi* della dose s'intendono per l'amministrazione in una sola volta; qualora si propinassero in più volte entro ventiquattr'ore, possono esser raddoppiati. Circa ai fanciulli si hanno da diminuire progressivamente coll'età; per un fanciullo di 10 anni la dose non oltrepasserà la metà del *massimo* indicato.

DRACILICI COMPOSTI (*chim. gen.*). — Ossidando coll'acido nitrico il sangue di drago (*calamus draco*) e il toluene che deriva da questa resina per distillazione, Blumenau, Glenard e Bondault ottennero un acido che dissero *acido nitrodracilico*, isomero coll'acido nitrobenzoico. Il toluene dal quale deriva quest'acido fu detto *dracile* dagli stessi autori.

Gerhardt credette che l'acido *nitrodracilico* fosse identico coll'acido *nitrobenzoico* ordinario, ottenuto direttamente dall'acido benzoico. Beilstein ed altri però, dopo una serie d'accurate ricerche, stabilirono la vera isomeria fra questi due acidi e degli altri composti dracilici (cloro, bromo-ammido dracilici, ecc.).

Trattando il toluene con acido nitrico si ottengono due nitrotolueni isomeri, cioè il *para* ed *ortonitrotoluene*; ora è appunto il paranitrotoluene che fornisce per ossidazione l'acido nitrodracilico, come dal *paraclorotoluene* si ha l'acido *clorodracilico*, ecc.; per cui tutti i così detti composti dracilici sono derivati benzoici della serie *para*.

L'acido dracilico però come isomero dell'acido benzoico non esiste, e i composti dracili non si ottengono mai direttamente dall'acido benzoico stesso.

Per la descrizione di questi composti, vedi BENZOICO ACIDO, vol. III, pag. 132-134).

DRACUNTIUM FŒTIDUM (*farm.*). — Pianta appartenente alla famiglia delle aroidee, usata in America come antispasmodico, in polvere od in decotto. Il *dracuntium pertusum* è adoperato per vescicatorio dagl'Indiani del Demerari.

DRAGO (SANGUE DI) (*chim. gen.*). — Materia resinosa, a cui fu dato un tal nome perchè nel colore somiglia al sangue. Se ne contano parecchie varietà, delle quali verremo parlando.

Sangue di drago delle Molucche, o delle Indie, o sangue di drago usitato. — Deriva da una palma che da Willdenow fu chiamata *calamus draco*, e che appartiene ad un genere particolare che Rumfio designò colla denominazione di *palme a giunchi*, perchè il loro stelo, grosso come il pollice o meno, si allunga in modo straordinario in certe specie, sino cioè all'altezza dei maggiori alberi, in modo da raggiungere, passando dall'uno all'altro, una lunghezza di 160 metri. Fra i frutti di questi calami, quelli del *calamus draco* unicamente sono impregnati, tanto nell'interno quanto nell'esterno, di una resina rossa che è il sangue di drago.

Per ottenerla si sbattono i frutti per molto tempo entro sacchi di tela grossolana; la resina, facendosi in polvere, attraversa le maglie della tela. Si fa fondere a mite calore, e le si dà la forma, colle mani, di pallottole che si avvolgono tra le foglie della *licuala spinosa*, altra specie di palma che si accosta alla *corife*. Con ciò si ha la resina di prima qualità.

Dopo ciò si concassano, ossia si pestano grossamente i frutti e si bollono con acqua, finchè salga a galleggiare una materia resinosa, la quale si raccoglie e si taglia in tavolette della lunghezza di 3 diti. È la seconda qualità.

Digitized by Google

Da ultimo si raccoglie il residuo in cui si contiene resina pur anche in proporzione notevole, e si foggia in focaccie tondeggianti e piatte di 25 a 35 cent. di diametro, e che si smerciano per sangue di drago di qualità ordinaria.

Sangue di drago in cilindretti. — Bacchette della grossezza di un dito e lunghe da 30 a 50 centimetri, ravvolte in foglie del *licuala*, fermate tutto intorno con fettuccie sottilissime staccate dallo stelo di una palma a giunco. È di un colore rosso-bruno cupo, opaco, fragile, friabile, insipido, inodoro, riducibile in polvere del color del cinabro. Guibourt ebbe occasione una volta di esaminarne una qualità anche più fina, in forma di bastone alquanto piatto, della larghezza di 2 diti, e della lunghezza di 20 a 30 centimetri.

Rumfio ebbe ad affermare che il sangue di drago, quando sia scaldato, esala odore simile a quello dello storace; Guibourt notò, per l'opposto, che svolge odore che irrita la gola, e la parte volatile si trovò essere acido benzoico (Herberger).

Sangue di drago in olive. — È in pezzetti ovoidali di 18 a 20 millimetri di grossezza, ravvolti da foglie di palma, infilzati a rosario, inodori, di un rosso cupo, e che danno polvere di un rosso di cinabro. Per le qualità corrisponde a quello descritto pel primo.

Sangue di drago in pani. — È in pani molto pesanti, con intrapposti frammenti abbondanti dei frutti del calamo stritolati. Si reputa di qualità inferiore, e si usa per materia colorante. Non si deve adoperare in farmacia.

Sangue di drago in focaccie. — Ha forma di pani orbicolari e piatti, di 8 ad 11 centimetri di diametro; di rosso aperto ma pallido, con qualche semitrasparenza. Credesi che sia quello che si raccoglie sull'acqua in cui si fanno bollire i frutti sbattuti nei sacchi. La quasi pellucidità gli è trasfusa dalla materia grassa delle mandorle. È inferiore al precedente, quantunque di apparenza più bella.

Sangue di drago falso. — Mescolanza fraudolenta di resina comune, di mattone pestato, di cera rossa con un poco di vero sangue di drago. Per ingannare gl'inesperti gli danno più forme, lo involgono in foglie di rosaio, legate con filo di canapa. Acciaccandolo appare di un rosso smorto, con bianchiccio nell'interno, e dà odore di pece resinosa.

Sangue di drago delle Antille, o di America. — Stando a Rumfio, il legno del *pterocarpus indicus*, quando la pianta è vecchia, è sì copioso di materia resinosa, specialmente verso la base del tronco, che trasuda un olio resinoso rosso, in copia, allorchè si tenga a fuoco discreto: basta anzi il calore del sole perchè dalla corteccia gema una resina somigliante. Clusio aggiunse, che in America si raccoglie *in lagrime*, mediante incisioni nel tronco della pianta, ed è diversa dal sangue di drago del commercio. Guibourt, ch'ebbe ad esaminarne un campione, lo suppose derivante dal *pterocarpus draco*, e lo descrive in piccole masse irregolari che danno sembianza di un corpo semiliquido caduto e rappreso sopra un piano freddo. Era coperto di polvere rossigna, di frattura bruna e vitrea, opaco persino nei pezzetti più sottili, insipido, inodoro, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole. Distinguesi da quello delle Molucche perchè la sua tintura alcolica non precipita col mezzo dell'ammoniaca, mentre quella del sangue di drago delle Molucche è precipitata.

Sangue di drago delle Canarie. — Se ne fa poco. Gli autori affermano che si ritrae dalla *dracæna draco*, albero della famiglia delle asparaginee, che cresce nelle isole Canarie e vegeta per secoli, raggiungendo forme gigantesche.

Proprietà generali del sangue di drago. — Opaco, insipido, inodoro, fragile, di color rosso scuro, e che, polverizzandolo, piglia colore di cinabro o di carmino. Quando è puro si discioglie in rosso vivace nell'alcole, nell'etere e negli olii fissi e volatili. È solubile eziandio, più o meno incompiutamente, negli alcali.

Per la composizione chimica differisce da una sorta all'altra, conforme all'origine. Johnstone avrebbe trovato che quella parte che si discioglie nell'acqua e nell'etere è una sostanza corrispondente alla formola $C^{20}H^{20}O^{4}$. Herberger trovò in 100 parti del sangue di drago in grani:

Resina acida, amorfa, rossa, che chiamò *draconide*	90,7
Materia grassa, solubile nell'etere	2,0
Acido benzoico	3,0
Fosfato di calce	3,7
Ossalato di calce	1,6
	101,0

La soluzione alcolica precipita in rosso od in viola i sali metallici, volge al giallo quando è trattata coll'acido solforico o coll'idroclorico, e versandovi acqua precipita un composto giallo o rossigno della resina coll'acido, che è solubile lievemente nell'acqua, in giallicio, ma ritorna al rosso col mezzo degli alcali. Melandri opinò che le resine combinate cogli alcali fossero alcaloidi, e le designò coi nomi di *dracina*, *dracenina* e *draconina*. L'acido nitrico aggredisce il sangue di drago; quello della densità di 1,33 ne ingenera acido ossalico; se diluito con ugual peso d'acqua, e scaldando, ne produce dell'acido nitrobenzoico, ed un secondo acido non volatile.

Allorquando il sangue di drago è scaldato gradatamente si fonde, e svolge sopra 210° una piccola quantità di acqua acida con acetonio ed acido benzoico; crescendo il calore, comincia a gonfiare, e sprigiona anidride carbonica ed ossido di carbonio,

Digitized by Google

insieme con vapore acquoso e fumi bianchi che si condensano in un liquido rosso-bruno. Nella porzione oleosa dello stillato si riscontrano due idrocarburi, il *dracile* ed il *draconile*, il primo dei quali è identico col toluene o idruro di benzoile, ed il secondo col metacinnamene o metastirole. Vi ha pure dell'acido benzoico con un olio ossigenato, mobile, scolorito, più pesante dell'acqua, insolubile in essa, solubile nell'alcole e nell'etere, e col punto di bollitura a 200°; trattato con potassa produce acido benzoico ed un altro prodotto non peranco esaminato.

DRAGO (SANGUE DI) (*farm.*). — È usato di raro come astringente in dose di 1 gr. a 5 gr. Si fa eziandio con esso una polvere da applicare sulle piccole ferite, come quelle, p. e., prodotte dalle sanguisughe, per istagnare il sangue, possedendo virtù emostatica. Si adopera come dentifricio.

DRASTICI (*farm.*). — Purgativi violenti, che, amministrati in dose soverchia, sono capaci di produrre la morte. Si usano nel torpore degli intestini, nelle idropisie come idragoghi, e come controirritanti o derivativi nelle affezioni cerebrali.

I principali sono l'*agarico bianco*, la *coloquintide*, il *colchico*, la *gomma gotta*, il *crotontiglio*, oltre la *gialappa*, la *scammonea*, l'*aloe*, ecc.

DREELITE (sin. *Dreeite*) (*chim. miner.*). — Romboedrica. Si trova in minuti cristalli sulla superficie delle cavità nelle roccie quarzose di Beaujeu (Francia), e presso Badenweiler (Baden).

Lucentezza madreperlacea; grigia o bianca. Durezza =3,5; peso sp. =3,2..... 3,4. Analisi di Dufrénoy.

Barite solfata =61,63. Calce solfata =14,27. Calce carbonata =8,05. Silice =9,71. Allumina =2,40. Acqua ecc. =3.83. =100.

DROSERA ROTUNDIFOLIA, o **ROSELLA** (*farm.*). — Pianticella che si trova nascosta tra il muschio e che un tempo si amministrò contro l'idropisia e le febbri intermittenti. È un eccitante violento. Curie la loda contro la tubercolosi in dose di 20 a 30 goccie di alcolaturo.

L'omeopatia le attribuisce un grande valore.

DRUPARINA (*chim. gen.*). — Nome dato da Buchner alla sostanza gialla che si depone al fondo dall'olio di mandorle amare invecchiato. Si scioglie negli acidi, d'onde è precipitata dagli alcali. Si suppone che sia benzammide.

DRUPOSA (*chim. gen.*) (vedi vol. v, pag. 39).

DRYMIS WINTERII (*chim. gen.*). — Detta anche *Wintera aromatica*. Corteccia aromatica, somigliante alla cannella comune, più grossa che questa, di colore cinerino o bruno al di fuori, rude al tatto come la scorza d'olmo, talvolta fessa nell'interno come quella di tiglio, talvolta anche solidissima e dura. Ha odore non isgradevole, sapore molto acre e che brucia la lingua ed il palato quanto fa il pepe. L'albero da cui si trae cresce nello stretto di Magellano, di altezza varia, da 6 a 40 piedi, conforme ai luoghi in cui sorge ed alla qualità del terreno.

Henry ne fece l'analisi, e vi trovò:

Olio volatile e di sapore acre e bruciante	1,2
Resina solida, di un rosso bruniccio e di sapore acre che conserva, solubile nell'alcole e nell'etere	10,0
Materia colorante con tannino .	9,0
Amido	1,6 (circa)
Fibra legnosa, acetato e solfato di potassa, cloruro di potassio ed ossido di ferro che si estrae dalle ceneri	?

Weissbecker avrebbe poscia riconosciuto che questa corteccia deriva dal *winteranus canella* L., ovvero da qualche altra pianta congenere. Guibourt aveva già messo in dubbio che si traesse dal *drymis Winterii*.

DRYOBALANOPS CANFORA (*chim. gen.*). — Albero da cui si estrae la *canfora di Borneo* (vedi volume III, pag. 307), e che cresce nelle isole di Borneo e di Sumatra, d'onde per l'appunto giunge in Europa quella qualità di canfora. Bryen e Rumfio l'avevano esaminato e descritto come pianta diversa dal *laurus camphora*; Colebrooke più modernamente ne parlò con più sicuri particolari, narrando che sorge a grande altezza nelle selve della spiaggia nord-est di Sumatra. Nei bazar dell'India si vende tanto l'essenza (borneene) quanto la canfora solida (borneolo), e l'essenza ha pregio maggiore presso i popoli orientali. Per ottenerla si fanno pertugi nell'albero, e l'essenza scola dall'orifizio. Volendosi poi la canfora concreta, si abbatte la pianta, si fende, e vi si riscontra coll'aspetto di ghiaccioli bianchi, situati perpendicolarmente ed in vene nel centro o presso il centro del legno.

Lallemand descrisse anche una terza sostanza canforacea contenuta dal dryobalanops, e che si estrae mediante la bollitura nell'acqua delle diverse parti della pianta ridotta in pezzetti, e raccogliendo la materia oleosa che galleggia alla superficie. È un liquido vischioso e rossigno, di forte odore balsamico, e che è destrogiro rispetto alla luce polarizzata. Comincia a bollire a 180°, e poscia va salendo fino a 255° ed anche verso i 300°, alla quale temperatura passò tutta la parte volatile, restando nella storta, come residuo fisso, una resina che risponde alla metà del peso della materia primitiva.

Distillando ripetutamente e frazionatamente il liquido che si condensò nel collettore, e in ultimo operando con pressioni diminuite, se ne raccoglie un olio più volatile che bolle tra 180° e 190°, ed un

Digitized by Google

altro olio meno volatile che bolle circa a 260°: sono due idrocarburi isomeri, della formola $C^{10}H^{16}$; non fu trovato del borneolo nell'olio grezzo. Dalla loro composizione potrebbe supporsi che non avessero da differire dal borneene $C^{10}H^{16}$; ma si conosce che gli sono semplicemente isomeri, da ciò, che il borneene bolle a 165°.

DUFRENITE (sin. *Calcosiderite*, *Kraurite*, *Delvauxeno*, *Delvauxite*) (*chim. miner.*). — Si compone essenzialmente di fosfato di ferro. Cristallizza nel sistema ortorombico, ed oltre che in forme regolari si trova in noduli, in masse fibroso-radiate, con piccole druse alla superficie. Durezza = 3,5...4; peso sp. = 3,2...3,4. Colore verde-oliva, o verde-bruno, quasi nero. Ingiallisce, alterandosi. La polvere ne è verdastra. Scaldata nel tubo chiuso svolge acqua, e si divide in isquammette. Si fonde al cannello, colorando la fiamma in azzurrognolo, lasciando un globulo quasi nero, magnetico.

Si trova presso Anglar (Alta Vienna); a Hirschberg (Westfalia), nel Morbihan (Francia). La varietà detta *Delvauxeno* si raccoglie presso Besnau e Visé nel Belgio.

I. *Varietà dell'Alta Vienna*, anal. di Vauquelin.
II. *Varietà detta Delvauxeno*, anal. di Dumont.

	PO^5	Fe^2O^3	Mn^2O^3	H^2O
I.	27,85	56,20	6,76	9,29. = 100.
II.	16,04	34,20	—	49,76. = 100.

DUFRENOYSITE (sin. *Gottardite*, *Scleroclasio*, ecc.) (*chim. miner.*). — Solfuro, arseniuro di piombo con argento, che in forma di piccoli cristallini trimetrici, ortorombici (M : M = 93°,39') sta sparso con altri minerali metalliferi nelle dolomiti granulari della valle di Binnen presso il San Gottardo. I minerali che più di frequente si accompagnano alla dufrenoysite sono la sartorite, la jordanite, il realgar, l'orpimento, la pirite e la blenda.

Colore grigio di piombo, cupo; lucentezza metallica; polvere rosso-bruna, opaca, fragile. Scaldata al cannello, fondesi con facilità svolgendo solfo ed arsenico in sublimazioni, decrepita, e dà un globulo di piombo, dal quale la coppellazione pone in libertà l'argento. Segue un'analisi di Damour di questa specie di minerale: S=22,49. As=20,69. Pb=55,40. Ag=0 21. Fe=0,44. Cu=0,31. =99,54.

DULCAMARA, *Solanum dulcamara* (*farm.*). — Pianta indigena, che si riscontra presso i muri e le rovine dei fabbricati. Riconoscibile dagli steli sottili, legnosi, arrampicanti, dai fiori colore di viola, a sommità, cui succedono piccole bacche scarlatte.

Si usano gli steli giovani, che gli erbolai portano secchi e tagliati in piccoli tronchi e fessi pel mezzo, che hanno sapore amaro dapprima e poscia dolcigno.

Si usa in decozione come sudorifero e depurativo, in dose di 20 gr. per un litro di acqua, e se ne fa un estratto od uno sciloppo.

Delle bacche Legrip ricavò una materia colorante, cui diede nome di *policroite*, per l'analogia che ha con quella dello zafferano. Wittstein trovò nella dulcamara la *solanina* ed un altro alcaloido, che chiamò *dulcamarina*.

Pfaff n'avrebbe estratta una terza sostanza, il *picroglicione;* ma Desfosses opina che non fosse altro se non una mescolanza di solanina e di zucchero.

DULCAMARINA (*chim. gen.*). — Alcaloide trovato da Wittstein negli steli della dulcamara e che rappresentò colla formola $C^{63}H^{100}Az^2O^{28}$. Non si hanno dati sufficienti per determinare se debba reputarsi una specie chimica, ovvero un misto di più corpi.

DULCINA o **DULCOSA** (*chim. gen.*). *Vedi* DULCITE.

DULCISOLFORICO ACIDO, $(C^6H^{14}O^6)^2,(SO^3)^6$ (*chim. gen.*). — La dulcite si discioglie nell'acido solforico concentrato: diluendo con acqua, saturando con carbonato di piombo, feltrando e decomponendo il sale piombico coll'idrogeno solforato, feltrando di nuovo e concentrando, ne rimane l'acido dulcisolforico coll'aspetto di una materia sciloppo sa, di un giallo debole, di sapore amaro ed acido, che per iscaldamento si carbonizza con isvolgimento di anidride solforosa.

Dulcisolfato di barita, $(C^2H^{14}O^6)^2,3BaO.6SO^3$. — Si neutralizza col carbonato di barita l'acido dulcisolforico, si feltra e si svapora a blando calore. In istato umido ha la consistenza della trementina; seccato nel vuoto è simile ad una gomma pellucida, solubile nell'acqua, precipitabile dall'alcole e che si decompone a 100°. Eichler vi trovò 36,45 p. c. di barita e 37,79 di anidride solforica.

Dulcisolfato di calce. — Somiglia al sale di barita, tranne che non è precipitabile dall'alcole quando è in soluzione acquosa. Non dà precipitati nè coll'acetato di piombo, nè col nitrato di mercurio, nè col nitrato d'argento.

DULCITANA, $C^6H^{12}O^5$ (*chim. gen.*). — Sta alla dulcosa o dulcite come la mannitana alla mannite, e ne differisce per gli elementi in meno di una molecola d'acqua:

$$\underbrace{C^6H^{14}O^6}_{\text{dulcosa o dulcite}} - H^2O = \underbrace{C^6H^{12}O^5}_{\text{dulcitana.}}$$

Si forma allorchè si tiene a temperatura di 200°, per un dato tempo, la dulcosa, od anche quando si trattano i derivati acidi della dulcosa o *dulcitanidi* coll'acqua, gli acidi o le basi. Si estrae e si purifica come si fa per la mannitana (*vedi* MANNITANA).

Sostanza neutra, sciloppo sa, incristallizzabile, appena scorrevole, di sapore lievemente zuccherino, insolubile nell'etere, solubilissima nell'acqua e nell'alcole, ordinario ed assoluto. Scaldandola a 120° si sublima in proporzione sensibile.

Trattandola colla barita a 100°, o lasciata per

Digitized by Google

lungo tempo a se stessa, ripiglia una molecola di acqua per ritornare in dulcosa, ma ciò opera sempre in maniera incompiuta.

DULCITANIDI (*chim. gen.*). — Composti della dulcitana cogli acidi, analoghi ai *mannitadini* ed ai *gliceridi*, e si possono considerare come derivati dalla dulcitana, in cui 2 o 4 atomi d'idrogeno sono sostituiti da altrettante molecole di radicali acidi, oppure come combinazioni della dulcitana (priva degli elementi di una molecola di acqua) colle anidridi. Per esempio, la *butirrodulcitana* o *dulcite butirrica* può essere rappresentata da

$$\underbrace{[C^6H^{10}O^4}_{\text{dulcitana meno 1 mol. } H^2O} + \underbrace{C^8H^{14}O^3]}_{\text{anidride butirrica}} = C^{14}H^{24}O^7$$

ovvero da

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^8O)^{IV}\\(C^4H^7O)^2,H^2\end{matrix}\right\}O^4 = C^{14}H^{24}O^7.$$

Si preparano i dulcitanidi scaldando entro cannelli chiusi la dulcite o dulcosa con uno degli acidi acetico, butirrico, benzoico o stearico, continuando la digestione a 100° per un dato tempo, ovvero più presto tra 200 e 220°. Si mesce la materia fusa con carbonato di soda in soluzione concentrata ed in eccedenza ed anche con un poco di potassa caustica, e poi si esaurisce replicatamente coll'etere. Si fa digerire la soluzione eterea col carbone animale, si feltra e si svapora in bagno maria. Qualora il residuo non fosse di reazione neutra, si dovrebbe ripetere il trattamento col carbonato di soda e l'etere.

Dulcitana diacetica,

$$C^{10}H^{16}O^7 = C^6H^{12}O^5 + 2C^4H^6O^3 - H^2O.$$

Quando si prepara la dulcite diacetica si ha un liquido acido, che scaldato a 150° in apparecchio distillatorio, fornisce un residuo vischioso ed acido, che si ripiglia con etere, si tratta la soluzione eterea con alcali, si separa lo strato superiore, e si svapora a secco fra 110 e 120°.

Se ne ha un prodotto incoloro, liquido, mobilissimo a 100°, e che si addensa a temperatura comune, cominciando a rassodarsi. Ha sapore amaro, è solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcole e nell'etere. Scaldato in piccola massa, vaporizza senza lasciare residuo carbonoso.

Saponificandolo cogli alcali ingenera acetati e dulcitana con un poco di dulcite riprodotta. In soluzione alcolica devia un poco a destra la luce polarizzata ($\alpha j = +1° 31'$).

Dulcitana tetracetica,

$$C^{14}H^{20}O^9 = C^6H^{12}O^5 + 2C^4H^6O^3 - 2H^2O.$$

Si scaldano a 150° le acque madri della *dulcite essacetica* per iscacciare l'eccedenza dell'acido, si ripiglia il residuo con etere freddo; si depongono per evaporazione cristalli della dulcite essacetica e degli eteri inferiori della dulcite; se ne ha un olio bruno, che si lava con acqua alcalina, e che si fa ridisciogliere nell'etere. Si decolora la soluzione eterea lasciandola in contatto con idrato di piombo per un'ora; si toglie coll'idrogeno solforato il piombo disciolto. Si ripete lo scoloramento più volte, come si è detto, e si svapora il liquido: ne rimane una materia coll'aspetto di una sostanza resinosa ed incolora, che è la dulcitana tetracetica.

Quasi insolubile nell'acqua fredda; solubilissima nell'alcole e nell'etere. Ha sapore amaro insostenibile; scaldandola, esala odore disgustoso; in piccola massa il calore la fa sublimare senza incarbonirla. Coll'anidride acetica, a 180°, genera dulcite esacetica cristallizzata. Gli alcali la saponificano, producendone acido acetico, dulcitana e poca dulcite.

In soluzione alcolica devia a destra la luce polarizzata ($\alpha j = +6° 31'$).

Dulcitana pentacetica. — S'ingenera dalla dulcite pentacetica quando si tiene lungo tempo a 200°: succede eliminazione di acqua.

Ha l'aspetto di una resina solida, fragile, solubile nell'etere, in cui la dulcite pentacetica è solubile appena, onde si ha mezzo di separarnela col detto solvente.

Butirrodulcitana o *dulcite butirrica*, $C^{14}H^{24}O^7$. — Risulta dalla reazione tra la dulcosa e l'acido butirrico, a 200°, per alcune ore, in cannelli sigillati a lampada.

È un liquido neutro, oleoso, poco fluido, incoloro, inodoro, di sapore amaro e butirraceo, poco solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcole assoluto e nell'etere.

Bollendola, in soluzione alcalina, con acido cloridrico, si scompone in dulcitana ed in butirrato di etile.

Al calore si comporta come fa la mannite butirrica, e il simile opera coi diversi reagenti.

Benzodulcitana o *dulcite benzoica*, $C^{20}H^{30}O^7$. — Si prepara come la mannite benzoica.

È una sostanza di aspetto resinoso, neutra, insolubile nell'acqua, solubilissima nell'etere, e che trattata coll'acido cloridrico e l'alcole si sdoppia in dulcitana e benzoato di etile. La calce la decompone, formandone del benzoato di calce e dulcitana mista con dulcite.

Stearodulcitana neutra, o *dulcite monostearica*, $C^{43}H^{80}O^7$. — Si ottiene tra la dulcosa e l'acido stearico, a 200°. Corpo neutro, bianco, solido, cristallino. Rassomiglia alla monostearina pei caratteri fisici e chimici.

Distearodulcitana o *dulcite distearica*, $C^{78}H^{148}O^7$. — È ingenerata dallo scaldamento della dulcite coll'acido stearico in grande eccedenza, a 220°. È solida, bianca, neutra, molto somigliante per l'aspetto alla tristearina.

Digitized by Google

DULCITARTARICO ACIDO, $C^{14}H^{20},O^{15}$ (*chim. gen.*). — Fu preparato da Berthelot collo scaldamento a 120° dell'acido tartarico e della dulcosa in parti uguali, tenendoli al calore per un giorno o due in vaso aperto. Si satura col carbonato di calce, e si decompone coll'acido ossalico il dulcitartarato.

Il sale calcare è un precipitato incoloro, voluminoso, privo di apparenza cristallina, e corrisponde alla formola $C^{14}H^{18}\overset{\prime\prime}{C}aO^{15}+4H^2O$. Sarebbe adunque bibasico; tuttavolta il Berthelot lo considera come monobasico, perchè rappresentò l'acido dulcitartarico, valendosi degli equivalenti, e con formola che è metà della qui assegnatagli.

L'acido dulcitartarico deriva da tre molecole di acido tartarico e da una molecola di dulcosa, da cui furono sottratte due molecole di acqua:

$$\underbrace{C^6H^{14}O^6}_{\text{dulcosa}} + \underbrace{2C^4H^6O^6}_{\text{ac. tartarico}} - 3H^2O = \underbrace{C^{14}H^{20}O^{15}}_{\text{ac. dulcitartarico.}}$$

La sua formola di costituzione corrisponderebbe, secondo alcuni chimici, a

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^4O)^{iv}\\(C^4H^4O^4)''H^2\end{matrix}\right\}O^4,C^4H^6O^6 = C^{14}H^{20}O^{15}.$$

DULCITE o DULCOSA, $C^6H^{14}O^6$ (*chim. gen.*). — Materia zuccherina che fu studiata per la prima volta da Laurent nel 1850. S'ignora da qual pianta derivi, nè altro si conosce per la sua origine, tranne che fu spedita nel 1848 a Parigi, dall'isola di Madagascar, in pezzi più o meno tondeggianti, cristallizzati nella massa intera, e coperti al di fuori di particelle terrose. È identica colla materia zuccherina detta *melampirite*, che fu estratta da Hünefeld dal *melampyrum nemorosum*, e da Eicher dalla *schrophularia nodosa*, e dal *rhinanthus crista galli*, come fu dimostrato da Gilmer, il quale eziandio fece manifesto che è pure identica colla *evonimite*, altra materia zuccherina, ottenuta da Kutel dal cambio dei grossi rami del fusaggine.

La composizione della dulcite fu argomento di parecchie discussioni tra i chimici. Laurent le assegnò la formola $C^7H^{14}O^6$, considerandola come un omologo della glucosa $C^6H^{12}O^6$; Jacquelin le attribuì altra formola $C^5H^{12}O^5$; se non che dallo studio dei suoi derivati si potè verificare che non differisce dalla mannite $C^6H^{14}O^6$, verso la quale od è isomera e non ha differenze essenziali di proprietà caratteristiche.

Laurent la ebbe facilmente pura dalla materia grezza proveniente dal Madagascar, poichè gli bastò di trattarla coll'acqua bollente, e feltrare la soluzione, perchè la dulcosa si deponesse cristallizzata. Dall'acqua madre raccolse nuovi cristalli, dopo che rimase un liquido denso e sciloppo, quasi incoloro, che non cristallizzò.

Per ricavarla dal *melampyrum nemorosum*, se ne prende la parte erbacea secca e nel tempo della fioritura; si fa bollire con acqua; si mesce con acqua di calce finchè si palesi la reazione alcalina, si feltra e si concentra a piccolo residuo; si rende acida col mezzo dell'acido cloridrico e si lascia raffreddare: la dulcite si depone cristallizzata. Si purifica ridisciogliendola nell'acqua e facendola cristallizzare di nuovo.

Altra maniera di prepararla consiste nel bollire l'erba suddetta in acqua inacidita con acido cloridrico, spremere la decozione, saturarla fino a reazione alcalina con latte di calce, feltrare e concentrare finchè deponga succinato di calce, e decomporre con acido cloridrico il composto di calce e di dulcosa che rimane nel liquido feltrato. Concentrando la soluzione, si ha il prodotto cristallizzato. Hünefeld fa bollire la decozione della melampirite, e svapora fino a consistenza sciloppo, lasciando che cristallizzi la dulcosa; precipita il liquido con acetato neutro e basico di piombo, e toglie coll'acido solfidrico il piombo eccedente; in fine fa cristallizzare.

Eichler consiglia di precipitare coll'acetato neutro di piombo la decozione, di bollire con ossido di piombo il liquido feltrato, di togliere il piombo disciolto col mezzo dell'acido solfidrico, e di concentrare per ottenere cristallizzata la dulcosa.

Con replicate soluzioni e cristallizzazioni può aversi interamente purificata. La dulcite quale fu ottenuta da Laurent è incolora e inodora, in cristalli molto lucidi, che sono prismi clinorombici, aventi comunemente le combinazioni $m, h^1; p, b^{1/2}, d^{1/2}$. L'inclinazione delle faccie mm in avanti $= 112°$;

$$mh^1 = 146°;\ md^{1/2} = 149°30';\ pd^{1/2} = 140°;\ mb^{1/2} = 135°30';\ pb^{1/2} = 115°.$$

Possiede sapore zuccherino come la mannite e scricchiola tra i denti. È solubile per 31 p. in 600 p. d'acqua a 15°; per una parte in 1360 parti d'alcole freddo, e alquanto di più nell'alcole bollente, d'onde cristallizza per raffreddamento in piccoli ottaedri obliqui. La soluzione acquosa non agisce sulla luce polarizzata e non fermenta col lievito di birra. Si fonde a 190° (Laurent), a 182° (Jacquelin) e cristallizza di nuovo nel rassodarsi. Scaldata un po' più alto si sublima in parte; a 275° si scompone senza imbrunire con isviluppo di ossido di carbonio e traccie di acetonio e di acido acetico; spingendo a secco la distillazione non fornisce residuo di carbone. Tenuta a 200° per lungo tempo perde una molecola di acqua. Il suo peso specifico è di 1.466.

Quando si tenga a 40° per qualche settimana nell'acqua con carbonato di calce e formaggio, si converte in acido lattico, acido butirrico ed alcole; ma

Digitized by Google

è una fermentazione incompiuta, meno tuttavolta che non sia per la mannite, e più progredita che non per la glicerina; col tessuto testicolare dà origine ad uno zucchero speciale (Berthelot).

È lievemente solubile nel cloroformio, nell'alcole metilico, nell'acetonio e nell'etere acetico.

La potassa in soluzione acquosa e diluita la scioglie a caldo senza che l'alteri; se poi è in soluzione concentratissima e bollente forma con essa uno sciloppo denso che non è precipitabile dall'alcole. La potassa e la soda in soluzioni alcoliche la sciolgono coll'ajuto del calore, e forniscono de' composti, uno potassico ed altro sodico, cristallizzati in aghetti deliquescenti, uniti concentricamente.

Versando dell'acqua di barita in una soluzione calda e concentrata di dulcosa, e svaporando con esclusione dell'aria, se ne hanno prismetti rettangolari, sovrapposti da piramide acuta, contenenti 29,7 di bario e che perdono 27,4 per 100 di acqua a 100°: loro fu attribuita la formola $C^6H^{12}\overset{\prime\prime}{Ba}O^6,8H^2O$. Gilmer ottenne un'altra combinazione baritica, che, seccata sotto campana con acido solforico, si componeva di $2(C^6H^{12}\overset{\prime\prime}{Ba}O^6)+9H^2O$. Sono due composti poco solubili nell'alcole. La dulcosa in soluzione aggiunta a soluzione ammoniacale di acetato di piombo dà nascimento ad un precipitato bianco, il quale seccato a 100° contiene $C^6H^8Pb^3O^6,3H^2O$; operando in modo somigliante coll'acetato di rame se ne ha un precipitato verde, della formola $C^6H^8Cu^3O^6,3H^2O$.

Quando si fa agire, a forte calore, l'idrato di potassa sulla dulcosa, se ne ottiene dell'ossalato e del butirrato di potassa, con isprigionamento di gas idrogeno.

L'acido solforico diluito e bollente non l'intacca; concentrato, la scioglie a poco a poco; scaldandone la soluzione finchè s'incomincia a colorare e saturando colla barita, si ha un liquido che, svaporato a consistenza oleosa, ripigliato coll'alcole, e svaporato di nuovo, fornisce una sostanza gommosa ed amara di un sale di bario instabile, dulcoso-solforico, corrispondente alla formola $2(C^6H^{14}O^6)3BaO,6SO^3$.

Non è alterata per ebollizione dall'acido solforico diluito con insieme bicromato di potassa; non riduce il tartarato cuprico potassico; non riduce neppure l'ossido di mercurio, quand'anche sia mista con potassa; non precipita le soluzioni metalliche neutre.

L'acido cloridrico non la scompone, neppure scaldando a 100°.

L'acido nitrico comune la ossida, producendo molto acido mucico, un poco di acido ossalico ed una tenue quantità di acido racemico, come fu osservato da Charlet. La dulcosa, che è inattiva sulla luce polarizzata, si trasforma adunque in acido tartarico inattivo, onde può congetturarsi che essa risulti dalla combinazione di una dulcosa destrogira con una dulcosa sinistrogira, in quel modo che l'acido racemico consta degli acidi tartarici destro e sinistrogiro.

Dulciti nitriche. — Béchamp, facendo agire sulla dulcosa una mescolanza di acido solforico e di acido nitrico concentrato, n'ebbe la dulcosa essanitrica $C^6H^8(AzO^2)^6O^6$ e la tetranitrica $C^6H^{10}(AzO^2)^4O^6$.

Per preparare la *dulcosa essanitrica* si fa disciogliere 1 p. di dulcosa in 5 p. di acido nitrico mescolato con 10 p. di acido solforico, indi si versano sulla mescolanza da 10 a 15 volumi di acqua. Ne precipita una massa di aspetto butirraceo, la quale quando è ridisciolta nell'alcole cristallizza in aghetti flessibili ed incolori di dulcosa essanitrica.

Esposta al calore si fonde a 85°,5; svolge vapori nitrosi a poco a poco a temperatura ordinaria, e meglio a blando calore, trasformandosi in *dulcosa tetranitrica*, prodotto più stabile del precedente, in cristalli più duri e meno flessibili, fusibili tra 120 e 130°. Perchè la dulcosa essanitrica sia interamente convertita in tetranitica, occorre un mese di tempo ed una temperatura costante di 30 a 40°.

I sali ferrosi riducono le due dulcose nitrate in una massa sciloppo sa che forse è di dulcitana.

Béchamp le considerò come contenenti integralmente l'acido nitrico Az^2O^5, e chiamò la prima *dulcosa trinitrica*, assegnandole la formola

$$C^6H^9O^3,3Az^2O^5;$$

dinitrica la seconda, colla formola $C^6H^{10}O^4,2Az^2O^5$.

Il cloro agisce sulla dulcosa disciolta ingenerandone un acido speciale capace di formare un sale neutro colla barita.

L'acido iodidrico concentrato reagisce con essa come fa colla mannite, in quanto che ne ingenera dell'ioduro di essile, $C^6H^{13}I$, in cui l'essile sembra isomerico non identico col normale. La reazione avviene a seconda dell'equazione seguente:

$$\underbrace{C^6H^{14}O^6}_{\text{dulcosa}} + \underbrace{11HI}_{\text{ac. iodidrico}} = \underbrace{C^6H^{13}I}_{\text{ioduro di essile.}} + 6H^2O + 5I^2$$

Dulcite e idracidi. — Bouchardat (aprile 1872) ottenne la combinazione della dulcite cogli acidi cloridrico, bromidrico e iodidrico.

La *dulcite cloridrica* si prepara trattando la dulcite coll'acido cloridrico concentrato; essa si scioglie; la soluzione satura si lascia a sè per 24 ore, e se ne ha una massa di cristalli, aventi la composizione $C^6H^{14}O^6,HCl+3H^2O$. Esposti i cristalli all'aria perdono l'acido cloridrico, e ne rimane dulcite pura; trattati con acqua fredda sono risolti nei loro componenti.

La *dulcite bromidrica* cristallizza molto bene, ed ha la composizione corrispondente alla cloridrica. A 100° è solubile facilmente nell'acido bromidrico con-

centrato, dal quale cristallizza per raffreddamento: scaldandola a lungo si scompone e si ottiene la *bromidrina* della dulcite.

Dulcite iodidrica. — La dulcite si scioglie nell'acido iodidrico concentrato, e la soluzione fornisce de' bei cristalli aventi la composizione che corrisponde alle dulciti idracide precedenti. A 100° soffre riduzione e svolge iodio libero.

La mannite, il glucoso e lo zucchero di latte cogli idracidi non danno composti cristallizzati.

Dulcite diacetica. — Fu trovata recentemente da Béchamp (1872). Si prendono pesi uguali di dulcite polverizzata e di anidride acetica, loro si aggiungono da 12 a 15 p. di acido acetico cristallizzabile, e si scalda a bollitura finchè ogni cosa sia disciolta: nel raffreddare si depongono cristallini, che si separano per ispremitura dall'acqua madre. Si ottiene pure il prodotto facendolo ricristallizzare due volte dall'acqua tiepida, nella quale è solubile discretamente.

La dulcite diacetica s'ingenera secondo l'equazione:

$$\underbrace{C^6H^{14}O^6}_{\text{dulcite}} + \underbrace{(C^2H^3O)^2O}_{\text{anidride acetica}} - H^2O = \underbrace{C^{10}H^{18}O^8}_{\text{dulcite diacetica}}$$

Inodora, insipida, in isquammette splendenti, fusibili a 176° (temperatura corretta), volatili senza residuo carbonoso quando si scaldano su laminette di platino. Sono solubili nell'acqua tiepida, poco nell'acqua fredda, sdoppiabili dall'acqua bollente per lunga bollitura; poco solubili nell'alcole, quasi insolubili nell'etere. La soluzione acquosa devia appena la luce polarizzata; il potere rotatorio, verso dritta, è nella luce monocromatica prodotta dal sodio ($aj = +0°,47'$, a temperatura di 14°).

Gli alcali diluiti scompongono la dulcite diacetica in dulcite rigenerata, in acido acetico con traccie di dulcitana.

Dulcite pentacetica, $C^{16}H^{24}O^{11}$. — Si ottiene dalla saponificazione parziale della dulcite pentacetomonocloridrica (*vedi più basso*), bastando a ciò che questa sia disciolta nell'acqua bollente. Ne cristallizza la pentacetica, che è poco solubile nell'acqua calda, meno solubile nell'alcole e nell'etere che non sia la dulcite esacetica, fusibile verso 165°, e di azione quasi insensibile sulla luce polarizzata.

Dulcite pentaceticamonocloridrica, $C^{16}H^{23}ClO^{10}$. — Si tratta la dulcite, polverizzata finissimamente, con cloruro acetico in esuberanza, entro apparecchio di riflusso. Importa che il cloruro sia purissimo, scevro affatto di acido acetico. La materia si gonfia, ma non si discioglie.

Scorse sei ore di reazione, si distilla l'eccedenza del cloruro acetico, si secca nel vuoto il composto, e si ottiene puro.

Composto instabile, di apparenza cristallina. Scaldato nell'acqua o nell'alcole si sdoppia facilmente in acido cloridrico e dulcite pentacetica:

$$C^{16}H^{23}ClO^{10} + H^2O = C^{16}H^{24}O^{11} + ClH.$$

L'acido acetico la scompone pure, svolgendo acido cloridrico, ed ingenerando la dulcite esacetica.

Dulcite esacetica, $C^{18}H^{26}O^{12}$. — Si prepara tenendo per 6 ore, a temperatura di 180°, una parte di dulcite e quattro parti di anidride acetica. La dulcite si scioglie rapidamente, e per raffreddamento si depongono cristallini scoloriti, che si purificano per soluzione nell'alcole bollente.

È in laminette dure, fragili, fusibili a 171° (temperatura corretta) in liquido mobilissimo. Se tiensi fuso tra 200 e 300°, si sublima inalterato in parte, tranne che la porzione sublimata ha per breve tempo proprietà alquanto diverse, essendo fusibile tra 130 e 140°, consistenza di una resina secca quando è raffreddata, e più solubile nei solventi della dulcite esacetica non sublimata. Ma a poco a poco riprende le qualità di prima, e si osserva che il sublimato cristallino, che era pellucido come la naftalina, nel divenente si fece opaco.

Fusa a 200°, e raffreddata rapidamente, possiede qualche proprietà speciale, forse derivante dalla tempera: in allora è amorfa in parte, dell'aspetto di una resina secca, e più solubile a freddo nei solventi, dai quali, poco dopo, si separa dulcite esacetica cristallizzata.

In soluzione agisce quasi nulla sulla luce polarizzata. È insipida, pochissimo solubile nell'acqua bollente, che la sdoppia in parte. Pochissimo solubile nell'alcole freddo, poco nell'etere freddo, si scioglie bene nell'alcole caldo. Gli alcali la saponificano facilmente.

Paragone delle proprietà tra la dulcosa del Madagascar e quella estratta dal melampyrum nemorosum *o melampirite.* — Le differenze fra le due sostanze sono di lievissimo conto e, può dirsi, incerte.

La dulcosa del Madagascar si decompone a 275°; la melampirite a 180° (Eichler); a 275° (Gilmer). La prima è convertita dall'acido nitrico negli acidi mucico, ossalico e racemico; la seconda nei due primi soltanto; ma Gilmer suppone che l'acido racemico non fosse trovato, per la esigua quantità della materia.

Per le altre proprietà non si riscontrò differenza di sorta; onde l'identità delle due sostanze, inclusa quella della composizione, non può essere posta in dubbio.

DULCITE ARTIFICIALE (*chim. gen.*). — Linnemann dimostrò che le materie zuccherine derivanti dall'azione dello zucchero di canna trattato con un acido diluito, quando siano esposte all'idrogeno nascente, ingenerano la mannite, che fa le funzioni di esatomico, e n'indusse che tutti i glucosi si hanno

Digitized by Google

da considerare come aldeidi di un alcole esatomico. Bouchardat, movendo da tale opinione, e considerando che la lattosa invertita dagli acidi sta alla dulcite come un'aldeide ad uno dei detti alcoli, pensò di riuscire a produrla artificialmente valendosi di un mezzo idrogenante dei più lenti e dei più sicuri.

Fece soluzione di zucchero di latte invertito e la fece digerire per più giorni con amalgama di sodio, curando di saturare di tempo in tempo con acido solforico l'alcali formatosi. Terminata la reazione, saturò di nuovo coll'acido stesso, e ne tolse il solfato di soda, parte per cristallizzazione, parte con aggiungere al liquido il doppio volume di alcole concentrato. Feltrò e svaporò a consistenza sciloppose, indi lasciò a sè la materia, che depose, dopo un certo tempo, de' cristalli, i quali purificò con replicate soluzioni nell'acqua.

Il prodotto ottenuto è in cristallini duri, che scricchiolano fra i denti, di sapore poco dolce, infermentibili, fusibili a 187° (temp. corretta), solubili a + 21° in 4,1 per cento di acqua. La dulcite naturale pura ha il punto di fusione a 188°,5, e si scioglie nella proporzione di 3,6 a 3,7 per 100: la lieve differenza della solubilità tra l'artificiale e la naturale deriva da un poco di materia estranea che vi sta disciolta.

La dulcite artificiale in soluzione satura a freddo non isvia la luce polarizzata per una colonna di 200 millimetri: non annerisce colle soluzioni alcaline bollenti e non riduce le soluzioni cupropotassiche; coll'acido nitrico, scaldando a bollitura, ingenera dell'acido mucico.

Esaminando i cristalli trovò che avevano gli stessi angoli della dulcite naturale. Infine l'analisi ne dimostrò la identità di composizione, secondo la formola $C^6H^{14}O^6$.

DULCITE (COMPOSTI METALLICI DELLA), o **DULCITATI** (*chim. gen.*) — Composti che derivano dalla sostituzione dei radicali metallici ad una parte dell'idrogeno contenuto dalla dulcite. Quelli che contengono un metallo alcalino o terroso alcalino sono solubili; gli altri dei metalli pesanti sono insolubili. Lo studio ne fu fatto principalmente da Eichler, che operò sulla dulcite del *melampyrum nemorosum* o melampirite.

Dulcitato di potassa o dulcite potassica. — La soluzione alcolica di potassa scioglie a caldo la dulcite, e nel raffreddare depone aghetti di sapore alcalino caustico, facilmente solubili nell'acqua e nell'alcole, che assorbono l'umidità e l'acido carbonico dell'aria, convertendosi in una mescolanza di carbonato potassico e di dulcite.

Dulcitato di soda o dulcite sodica. — Aghetti piatti, che somigliano ai cristalli del composto potassico, e che sono meno solubili nell'alcole.

Dulcitato d'ammoniaca o dulcite ammonica. — La dulcite cristallizza inalterata da una soluzione nell'ammoniaca acquosa, quand'anche sia stata scaldata con essa sino a 120°. Tuttavolta, se facciasi agire il solfuro d'ammonio sulla dulcite nitrica, o si scomponga col carbonato d'ammoniaca la dulcite baritica o la calcica, si filtri e si concentri, se ne hanno prismi rettangolari, scoloriti e trasparenti, di reazione alcalina, che non perdono ammoniaca a 100°, s'incarboniscono a più forte calore con perdita di ammoniaca e senza previa fusione. Trattandoli cogli acidi si sdoppiano in dulcite ed in sale di ammoniaca. Sono facilmente solubili nell'acqua.

Dulcitato di barita o dulcite baritica,

$$C^6H^{12}B\ddot{a}O^6,8H^2O \text{ , ovvero } C^6H^{14}O^6,B\ddot{a}O + 7H^2O.$$

Quando si scalda la dulcite con acqua di barita e idrato baritico cristallizzato, si forma una soluzione chiara, la quale nel raffreddare depone de' cristalli prismatici, facilmente solubili nell'acqua calda, meno solubili nell'alcole, il quale tuttavia non è capace di precipitare la soluzione acquosa. Tenuti a temperatura minore di 100° contengono ancora 27,4 di acqua combinata (Laurent), che perdono a 100°.

Eichler trovò che la dulcite baritica preparata colla dulcite del *melampyrum* perde 26,73 per 100 di acqua a 120°, d'onde dedusse la formola

$$2(C^6H^{13}B\ddot{a}O^6) + 15H^2O,$$

e Gilmer ottenne un dulcitato di barita, il quale seccato al di sopra dell'acido solforico possedeva la composizione $2(C^6H^{13}B\ddot{a}O^6)9H^2O$.

Dulcitato di calce o dulcite calcica. — Null'altro si sa, tranne che la dulcite in soluzione acquosa scioglie la calce.

Dulcitato di piombo o dulcite piombica,

$$C^6H^8Pb^3O^6,3H^2O = C^6H^{14}O^6,3PbO.$$

Per ottenerlo si versa una soluzione acquosa di dulcite in una soluzione ammoniacale di acetato neutro di piombo. Se ne ha un precipitato bianco, il quale dopo seccato a 100° in corrente d'idrogeno contiene 77,68 per 100 di PbO.

Dulcitato di rame o dulcite rameica, $C^6H^8Cu^3O^6$. — Facendo bollire la dulcite con solfato di rame e potassa si forma una soluzione azzurra e non dà precipitato; ma se una soluzione acquosa di essa è versata in soluzione ammoniacale del detto solfato, se ne ottiene un precipitato azzurro chiaro, il quale lavato con ammoniaca debole e seccato a 100° passa al verde e contiene 55,25 per 100 di CuO.

DULCITE (ISO-) (*chim. gen.*). — Nome dato da Hlasiwetz e Pfaundler ad una materia zuccherina speciale che si estrae dal quercitrino.

Avendo ricavato il quercitrino dall'estratto della corteccia del quercitrone, conforme al processo di Rochleder, e indi avendolo trattato coll'acido solfo-

Digitized by Google

rico diluito per averne la quercetina; dopo saturato l'acido col carbonato di barita, e svaporato il liquido a sciloppo poco denso, n'ebbero la formazione di cristalli quasi incolori, che ottennero scoloriti affatto col ridiscioglierli, aggiungendo un poco di carbone animale, e facendoli cristallizzare di nuovo.

I cristalli per la forma e gli angoli sono identici con quelli dello zucchero di canna. Si sciolgono a 18° in 2,07 parti di acqua; si sciolgono pure nell'alcole assoluto bollente. Pel sapore sono più dolci dello zucchero d'uva. In soluzione sviano a dritta il piano di polarizzazione della luce, ed il loro potere rotatorio è $= +0,0763°$. Non sembrano atti a fermentare.

Sono rappresentati dalla formola $C^6H^{14}O^6$; seccati a 110°, temperatura in cui si fondono, dalla formola $C^6H^{12}O^5$.

Riducono il liquido cupro-potassico, ed il loro potere riduttore, rispetto a quello del glucoso, sta come 5,288 a 5,000.

Introducendoli in polvere in un misto di acido nitrico e solforico, si sciolgono da prima senza sprigionamento gasoso, indi si depone una materia bianca, vischiosa, che indurisce, e che aumenta quando si aggiunge acqua. Si scioglie nell'alcole; non si può indurre a cristallizzare; si fonde al dissotto di 100°, e scoppia debolmente sotto il martello. Consta di $C^6H^9(AzO^2)^3O^5$.

Ossidando l'isodulcite coll'acido nitrico se ne ritrae un acido analogo all'acido saccarico e traccie di acido ossalico. Scaldata in cannello chiuso coll'acido iodidrico forma un composto oleoso e iodato.

L'isodulcite, isomera colla mannite e colla dulcite, ne differisce pel punto di fusione (isodulcite $= 107°$; mannite $= 160°$; dulcite $= 182°$) e per la sua azione sulla luce polarizzata. Oltre a ciò, è più solubile nell'alcole assoluto caldo, non ingenera combinazione baritica, e non fornisce acido mucico (come fa la mannite) per ossidazione. Differisce eziandio dallo zucchero del quercitrino, estratto da Rigaud.

DULCITE NITRICA (*chim. gen.*). *Vedi* DULCITE.

DULCOSA. *Vedi* DULCITE.

DUMASINA, $C^6H^{10}O$ (*chim. gen.*). — Sostanza oleosa volatile, che si forma insieme coll'acetonio nella distillazione secca degli acetati. Fu scoperta da Kane, studiata posteriormente da Heintz, che la credette identica coll'ossido di mesitile, e poi da Fittig, il quale confermò la formola assegnatale da Heintz rispetto alla composizione, dimostrando ad un tempo che non è identica, ma solo isomerica coll'ossido di mesitile.

Heintz l'ottenne distillando 2 parti di acetato di piombo con 1 p. di calce. Si deve dibattere più volte con acqua il prodotto della distillazione per toglierne l'acetonio; seccare sul cloruro di calcio; decantare e scaldare ad ebollizione per qualche minuto in contatto dell'aria; ridistillare finchè il punto di bollitura salga da 130 fino a 200° (nella storta rimane un residuo di carbone); rettificare, separando la parte più volatile, che è dumasina quasi pura.

Quando si volesse separare dall'acetonio col mezzo della distillazione frazionata, non vi si riuscirebbe.

Corpo liquido, oleoso, che bolle fra 120 e 125°, più leggiero dell'acqua, nella quale non si scioglie; solubile in qualsivoglia proporzione nell'alcole. Si combina coi solfiti alcalini come fanno le aldeidi, in che differisce dall'ossido di mesitile. Tali combinazioni non si formano che a termine di un tempo lungo. Col bisolfito di soda ingenera un composto cristallino, solubile nell'acqua e decomponibile per bollitura, a cui Fittig attribuì la formola

$$C^6H^9NaO,SO^2+3H^2O.$$

L'acido nitrico debole reagisce con essa debolmente; il concentrato la trasforma in acido ossalico.

Distillandola con acido cloridrico e perossido di manganese, si converte in un olio scolorito, più pesante dell'acqua, che bolle fra 150 e 155°, non combinabile coi bisolfiti alcalini, e della formola $C^6H^8Cl^2O$.

DUMERILLA (*chim. gen.*). — Radice, detta *Raiz Pipitzahuac*, usata nel Messico come purgativo, e che, stando a Ramon della Sagra, appartiene alla *Dumerilla Humboldtii* Less. Ne estrasse un acido che chiamò *acido riolozico*, e Weldt *acido pipitzarico*.

DURILICO ACIDO (*chim. gen.*). — Sinonimo di *acido cumilico* (*vedi*).

DUROLO (*Tetrametilbenzina*), $C^{10}H^{14}$. — È un isomero del *cimene* e fu descritto all'art. CIMENE.

Si aggiungerà solo che, ossidato con acido nitrico, fornisce due acidi, uno *mono*, l'altro *bibasico*, cioè l'*acido cumilico* e l'*acido cumidinico* (Jannasch, 1870):

$$\underbrace{C^6H^2\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}}_{\text{durolo}}\quad \underbrace{C^6H^2\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\\CO\,OH\end{cases}}_{\text{ac. cumilico}}\quad \underbrace{C^6H^2\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CO.OH\\CO.OH.\end{cases}}_{\text{ac. cumidinico.}}$$

Digitized by Google

E

EBOLLIZIONE (*chim. gen. e fis.*). — L'ebollizione è quel fenomeno che si osserva de' liquidi, quando passano rapidamente allo stato di vapore, da tutti i punti della massa, ed è anche un'operazione con cui si fanno sciogliere sostanze che vi si rifiuterebbero o lo farebbero meno a temperatura minore di quella in cui bolle il liquido che si adopera come solvente.

Nell'ebollizione si staccano particelle vaporose dalla superficie, e questo senza apparenza sensibile all'occhio; mentre altre si vanno sprigionando dagli strati sottoposti, fino ai più bassi, e in ciò fare sollevano in forma di vescichette la porzione liquida ancora, mantenendola in continua agitazione.

Perchè succeda l'ebollizione, occorre che la tensione del vapore che s'ingenera faccia equilibrio colla pressione atmosferica soprastante; onde da ciascun liquido in ebollizione il vapore che esala ha tal forza da controbilanciare il peso con cui l'aria fa salire il mercurio nel vuoto del barometro. Ma ogni liquido volatile bolle ad un grado proprio del termometro, data uguale la pressione atmosferica, e si piglia come normale quella che è al livello del mare, corrispondente a 760 mill. della colonna barometrica. L'acqua comincia e seguita a bollire a 100° c.; l'alcole assoluto a 78°,5; l'etere puro a 35°; ciò significa che, nelle esposte condizioni di pressioni, il vapore di ciascuno dei tre liquidi possiede la tensione equivalente a 760 mill. Tale tensione varia col variare della pressione, e più o meno per ogni liquido. Un liquido per ogni punto in cui bolle è in una condizione determinata, la quale corrisponde a quella di un vapore saturo; la diminuzione di pressione o lo aumento di temperatura producono ugualmente il crescere della tendenza a trasformarsi in istato vaporoso. Le due condizioni guidano allo stesso effetto; e la temperatura per la quale un liquido svolge vapore al massimo di tensione è pure quella onde può bollire sotto una pressione atmosferica che sia uguale a detta tensione. Da ciò l'osservazione delle pressioni sotto le quali un liquido bolle a diverse temperature costituisce un metodo di determinare il massimo della tensione del suo vapore a tali temperature.

Ma non solo la pressione variando fa variare il grado di calore della ebollizione, chè pur anco fanno ciò alcune condizioni non intime, quali la natura della materia ond'è formato il recipiente, lo stato di levigatezza delle pareti interne, l'esistenza, o no, nella massa liquida di particelle eterogenee, ecc., come si vedrà più innanzi; per la qual cosa tornano indispensabili parecchie cautele ed avvertenze, che trascurate condurrebbero a conclusioni erronee.

Il fenomeno dell'ebollizione, che si rende manifesto quando si applica il calore agli strati sottostanti del liquido, ha effetto nel punto in cui il vapore acquista tale tensione (come notammo) da fare equilibrio alla pressione atmosferica, e risulta dalla conversione in fluido elastico di quelle porzioni del liquido che sono toccate più direttamente dalla sorgente calorifica; e il vapore così ingenerato attraversa in forma di bolle la massa sovrastante inalzandola qua e là, e rimovendola continuamente. Ma può aversi anche la ebollizione, colle medesime apparenze, da un liquido scaldato con uniformità, qualora, per esempio, si diminuisse la pressione tutto ad un tratto al di sopra del liquido caldo allontanato dalla sorgente calorifica, e perciò non ricevente più dal di sotto nuova quantità di calore.

Se prendasi un pallone pieno a metà di acqua, si chiuda con sovero pel cui mezzo passi una canna affilata all'estremo dell'alto, si scaldi fino a bollitura continuata per un certo tempo, indi si chiuda a lampada il cannello nell'affilatura, poi si spenga la lampada che manteneva l'ebollizione, e indi si raffreddi la parte superiore del pallone, si vedrà tosto che l'acqua tornerà a bollire impetuosamente, e andrà seguitando di mano in mano che si persista nel raffreddare il di sopra. Ciò succede perchè lo spazio non occupato dal liquido, privato di aria dal vapore che la scacciò, rimane pieno di solo vapore acqueo, il quale facilmente si condensa coll'applicarvi un corpo freddo, e nel condensarsi diminuisce notevolmente di tensione, ed in conseguenza preme con meno forza sul liquido sottoposto, il quale n'acquista la facoltà di convertirsi in nuovo vapore finchè n'abbia accumulato nello spazio interno in

Digitized by Google

guisa che, per la tensione accresciuta, faccia equilibrio con quella del vapore successivo che sta per isprigionarsi dal liquido stesso. L'opposto poi avviene se crescasi la pressione in uno spazio conterminato entro cui si trova un liquido in ebollizione. Nell'atto in cui la pressione aumenta cessa la bollitura, nè più si manifesta se non allorchè, seguitando a scaldare, il vapore del liquido acquista una tensione tale da equilibrarsi coll'accrescimento della pressione sostenuta. Se poi, dopo il ripigliamento del bollire, si togliesse l'aumento fatto al di là della pressione primitiva, in detto caso l'ebollizione, coll'alleggerire di essa, diverrebbe sì vivace e tumultuosa, da produrre il trabocco, caso che il liquido avesse mezzo di uscire dal recipiente.

L'ebollizione, perchè si faccia regolare, ha uopo che le dimensioni della massa del liquido siano tra di loro in certa proporzione tra la profondità e la larghezza; in vaso piatto, molto ampio, poco profondo quasi non succede il fenomeno, perchè l'evaporazione della superficie molto estesa porta via rapidamente il calore comunicato al fondo del bacino, e impedisce che la temperatura salga fino al grado della ebollizione, e perchè il vapore che si solleva dal basso non ricevendo che poca compressione dallo strato liquido, oltre quella dell'atmosfera, incontra un piccolo ostacolo a svilupparsi, nè perciò si raccoglie in bolle di una data grandezza, e bene visibili, che salgano all'insù sollevando il liquido a cui sottostanno. Se il recipiente è profondo, e la colonna del liquido è alta, in allora il vapore che tende a sprigionarsi dal fondo, dovendo superare il peso di detta colonna, abbisogna di acquistare una tensione maggiore di quella che sarebbe conguagliata alla pressione della sola atmosfera; onde si scalda di più, si accumula, e quando giunge a tal forza espansiva da superare la resistenza sovrastante, si apre la via ed attraversa il liquido. Ma, di mano in mano che sale, trovando sempre più diminuita la resistenza, si dilata per equilibrarsi colla pressione decrescente, le bolle diventano di volume maggiore, salgono con certa violenza, e pertanto cacciano su il liquido, e producono scosse, gonfiamento e pericolo di trabocco. Cessato lo sfogo, rimane tranquillo il liquido per un dato intervallo, finchè si accumuli nuovo vapore e acquisti la forza di espansione necessaria; in allora succede nuovo sviluppo e nuova ebollizione violenta. Per conseguenza l'operazione cammina irregolare; il recipiente riceve sbalzi e tremiti; se fragile, corre rischio di essere rotto, come i palloni e le storte di vetro.

Quando un liquido è molto denso, la sua ebollizione non avviene che pericolosamente qualora il vaso sia profondo ed alta la colonna del liquido, dacchè il vapore deve esercitare uno sforzo tanto maggiore ad estricarsi, quanta più la densità della sostanza d'onde piglia nascimento. Tale è il caso dell'acido solforico posto a distillare; in allora occorrono provvedimenti speciali per evitare il sicuro inconveniente (*vedi* DISTILLAZIONE, pag. 594).

Si hanno dei corpi i quali non bollono sotto la pressione ordinaria, perchè si convertono in vapore assai prima del loro punto di fusione, come l'arsenico metallico; ma si può farli liquefare e bollire, operando entro apparecchi in cui si applica una pressione maggiore dell'atmosferica. Non potendo isprigionarsi facilmente il vapore ingenerato da prima, esso colla sua tensione accresce quella naturale dell'aria contenuta nella parte non piena, e impedisce che altro vapore si formi colla speditezza con cui si svolgerebbe tolta quella peculiare condizione; aumentandosi pertanto la pressione e il grado di temperatura a cui soggiace la parte non vaporizzata, questa attigne il punto nel quale perde lo stato solido e passa al liquido, e poi comincia a bollire, posto che l'ostacolo alla formazione del vapore continuo non sia tale da far contrasto al suo regolato esalare, e giovi solo a mantenere la quantità di pressione necessaria a conservare la materia in condizione di fusibilità permanente.

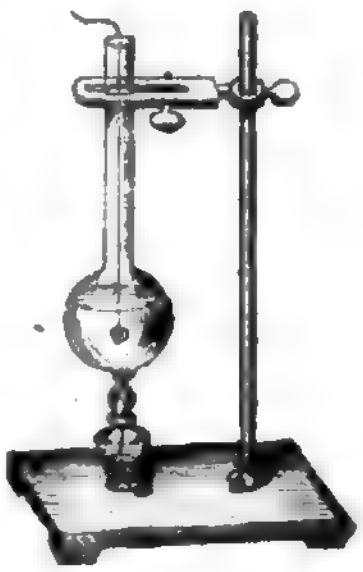
Certe sostanze non bollono che nell'atto in cui si scompongono per virtù del calore: gli olii ed i grassi fissi sono di questo numero. In allora non si ha una ebollizione, ma un simulacro, dacchè la porzione che passa in istato di fluido elastico, condensabile o no, non consta della sostanza inalterata ed unicamente vaporizzata, ma risulta di prodotti gasosi e vaporosi, derivanti da un nuovo assetto dei componenti, anzi da una loro scissura in composti derivati, pirogenici. Quando si scalda un olio, come di olivo, di lino, ecc., dapprima si rende palese una specie di effervescenza proveniente dall'acqua che si sprigiona, poscia n'esalano fumi neri, e più tardi bolle gasose con fumi, che, raccolti, mostrano di non essere più riducibili nella materia oleosa di prima.

La materia dei vasi e lo stato di levigatezza della parete interna, la esistenza di corpi solidi, metallici o no, in forma di polvere, di fili, di laminette, di frammenti angolosi, influiscono in modo considerevole, più volte, per determinare la più facile ebollizione dei liquidi, od anche per ritardarla. Non è indifferente, per esempio, che si faccia bollire l'acqua in recipiente di vetro piuttosto che di metallo. Fu osservato che nelle storte di vetro, la cui parete interna sia uniforme e ben liscia, l'acqua suole bollire a 102°, in cambio di 100°; l'alcole ad 85°, in cambio di 78°,6; l'etere a 38°, in cambio di 35°. Se il vaso di vetro fu verniciato internamente con gomma lacca, la ebollizione tarderà molte volte fino a 105°; si fa con sussulti, e per ogni intervallo in cui il vapore si sprigiona, la parte liquida discende a 100°, per risalire a 105° fino a che succeda nuovo

Digitized by Google

sviluppo di vapore. Un poco di olio, di cui sia spalmato il vetro, ritarda pure di tre o quattro gradi la ebollizione. Donny ebbe a notare che l'aria sciolta nell'acqua agevola in maniera singolare la formazione del vapore; tanto che se continuasi la bollitura a lungo da avere tutta l'aria discacciata, si vede gradatamente crescere il punto di ebollizione, da aver raggiunto in un caso i 182 centigradi (operando in recipiente di vetro aperto), estremo di temperatura nel quale l'acqua passò immediatamente in vapore, che, dilatandosi nell'istante con grande violenza, produsse uno scoppio subitaneo. Se, per aver acqua disaerata, si prende un pezzo di ghiaccio, si tuffa in olio caldo, tanto che vi si liquefaccia senza assorbire aria dall'atmosfera, si vedrà l'acqua liquida sostenere un notevole inalzamento di temperatura senza bollire; poscia, ad un dato termine, passando in vapore, darà origine ad uno scoppio, come si disse dell'acqua bollita per un tempo molto protratto.

Fig. 180.



Le materie rugose, acuminate, facilitando lo svolgersi del vapore, impediscono il crescere dei gradi al di là del punto normale di ebollizione. Nell'art. Distillazione accennammo come si trasse partito di tale proprietà affine di rendere più regolare la ebollizione dell'acido solforico, quando si vuole distillarlo nell'intento di ottenerlo puro. Qui descriveremo un'esperienza semplicissima, donde apparisce quanto giovino le materie rugose nel caso di cui si parla. Abbiasi un pallone con acqua in piena bollitura; si tolga dal fuoco e si attenda che il moto del bollire abbia cessato; in allora vi si getti un poco di limatura di ferro; nell'atto stesso ricomincia il fenomeno ch'era cessato, e continua per qualche istante. Una seconda esperienza fa vedere anche perspicuamente l'effetto. Abbiasi un pallone (fig. 180) con acqua, e con entro sospeso un filo di platino ravvolto nel fondo, e che pesca fino a metà del liquido; si scaldi con lampada a spirito, e si vedrà che la bollitura comincia e continua dal filo metallico, mentre non si sprigiona neppure una bolla di vapore dal fondo, purchè la fiamma sia tenuta alta moderatamente. Il platino non può essere più caldo della massa dell'acqua, e lo sarà sempre meno del fondo del pallone, il quale è in contatto diretto della sorgente calorifica.

Dufour di Losanna fece alcune esperienze importantissime sulle influenze estrinseche le quali apportano variazioni nella bollitura dell'acqua. Da prima volle provare qual cosa accadrebbe allorchè l'acqua si trovasse sostenuta da un mezzo liquido, senza toccare perciò le pareti del recipiente solido. Fece cadere qualche gocciola di acqua sull'olio di lino scaldato in bagno maria entro cassula di platino tra 80 e 90°. Le goccie scendono al fondo e rimangono immobili, non ostante il calore crescente, tanto da aversi globetti d'acqua di $^1/_2$ ad 1 millim., che restano calmi perfettamente fino a temperature che si approssimano od oltrepassano i 145°. Toccandoli in allora con una punta metallica, tosto ne succede una bollitura violenta, con sbuffi di vapore ed un fischio come quello del piombo fuso versato nell'acqua fredda. Si riesce al medesimo effetto con cassula di rame, e meglio di porcellana o di vetro, usando acqua non bollita. Si opera anche coll'olio scaldato verso i 90° che si versa nella cassula, perchè le goccie dell'acqua versata nel discendere non rompono il velamento oleoso che aderisce alla cassula, e quindi si trovano in contatto di olio tanto al di sotto, quanto all'intorno e di sopra.

Ad ottenere più sicuramente l'ebollizione dell'acqua sostenuta da un liquido, Dufour pigliò una mescolanza di olio di lino e del residuo di essenza di garofani distillata fino a 200°, mescolanza fatta in proporzioni che i globuli dell'acqua vi galleggino per entro. Scaldando con lampada non comincia a manifestarsi l'ebollizione che da 110 e 115°. L'esperienza fu replicata più volte per cogliere quei casi in cui i globuli d'acqua, nel muoversi, non urtino contro le pareti della cassula o il bulbo del termometro. Non fu raro che globuli di 10 millim. di diametro resistessero da 120 a 130°, ed eziandio a 140°; altri di 5 a 8 millim. non si risolvessero che a 166°; altri, minori, di 1 a 5 millim., non passassero in vapore che da 175 a 178°, cioè a temperature nelle quali la forza elastica del vapore ragguaglia le 8 alle 9 atmosfere. A questo grado elevato di calore il contatto di un corpo solido le fa immantinente vaporizzare con un fischio di ferro rovente nell'acqua fredda.

Valendosi di un bagno di solfo e di acido stearico fusi insieme, si hanno fenomeni somiglianti colle soluzioni saline, cioè che non svaporano che oltre il punto normale di loro bollitura; valendosi di un bagno di cloruro di zinco, della densità conveniente, il cloroformio che vi nuota per entro sostiene i 60° senza ebollizione, e talvolta va fino a 97 e 98°, conservandosi liquido; adoperando uno strato di acido solforico sovrapposto ad un altro di acqua fortemente inacidita ed un po' meno densa dell'ani-

dride solforosa liquida, questa vi si atteggia a globetti, che posano sullo strato dell'acido solforico, svaporandone poi i maggiori verso i —10°, conservandosi altri di più millim. di diametro fino a 0°, ed i più piccoli rimanendo intatti fino a circa + 8°.

Dufour verificò che l'ebollizione si compie a più bassa temperatura nei recipienti solidi che nei liquidi, e che il vetro pare più inerte dei metalli. Similmente vide che i fili metallici perdono la facoltà eccitativa coll'uso replicato, ma in modo non costante, ed in ispecie ad un grado che supera i 100° per l'acqua. Il platino ed il rame, ed in ispecie il primo, acquistano l'accennata passività. I frustuli di legno, i filamenti di cotone, i frustuli di carta, la polvere di creta calcare, ecc. provocano la bollitura dei liquidi sopraccaldi; e ciò probabilmente per la loro natura porosa.

L'impedimento opposto alla ebollizione nel grado normale fu spiegato comunemente, e si spiega anche ora da taluno, come una conseguenza dell'adesione del liquido alla superficie del vaso; ma Dufour crede che la data spiegazione non corrisponda al vero, dacchè ottenne fenomeni uguali tra liquido e liquido, quali l'acqua e l'olio; chè anzi si osservò in detto esempio che la tendenza a bollire si protrae assai più oltre di ciò che sia nei recipienti di materia solida. Piuttosto sarebbe d'avviso che la resistenza alla trasformazione in vapore derivi da una coesione molecolare interna, quale fu supposta da Gay-Lussac, da Bizio, da Magnus e da Donny, essendo che le condizioni per le quali un liquido vaporizza sono quelle appunto in cui succede un disequilibrio molecolare nello stato che gli appartiene. Posto il grado di calore necessario, le influenze molecolari divengono, in qualche maniera, eccitatrici della mutazione di stato; le pareti del vaso inducono un equilibrio molecolare speciale, onde ivi si manifesta la ebollizione; il tocco di un corpo duro turba lo stato molecolare dei globuli d'acqua circondati da un altro liquido, e pel contatto si effettua il cangiamento di stato.

Riassumendo le proprie opinioni, il Dufour si esprime come segue: « Il mutare dello stato, che si collega intimamente colla temperatura, ha stretto rapporto, probabilmente, ma in guisa più oscura e di più malagevole conoscimento, col loro equilibrio molecolare e colle influenze esteriori del contatto cui possono i liquidi soggiacere. Sono in modo particolare tali influenze, variabili a norma delle circostanze in cui si trova il corpo, che rendono più complicato questo genere di fenomeni, e danno origine alle irregolarità frequenti, chiamate anomalie, allorchè si stabilisce come principio che la ebollizione si compia a temperatura costante. Le influenze molecolari, le quali sono estrinseche al liquido stesso, giovano, in generale, a sollecitare l'ebollizione, provocandola ad un grado minore di scaldamento. L'acqua, separata compiutamente dal solido, valica i 100° prima di cominciare a bollire, e sembra che il calore da solo, agendo senza l'aiuto delle azioni molecolari estranee, non è capace di produrre il mutamento di stato se non al di là di quella temperatura che si considera come normale per l'ebollizione.

« Si reputa comunemente che l'ebollizione debba succedere a temperatura costante, quando cioè la forza elastica del vapore fa equilibrio colla pressione esterna, e si attribuiscono i ritardi all'opera di cagioni estranee. Ma, qualora si considerino i risultati delle esperienze riferite, è necessario formarsene un concetto diverso.

« A 100° la forza elastica del vapore di acqua fa equilibrio colla pressione di 760 millim.; ciò non impedisce che l'acqua, a detto grado, non possa sussistere nello stato liquido. Fino a tanto che non abbia mutato di stato, la proprietà del suo vapore di fare equilibrio colla pressione esterna non può essere cagione del mutamento di stato. Se la temperatura è bastevole perchè la forza elastica del vapore si contrabbilanci colla pressione esterna, ciò rende possibile la bollitura; tranne che non può essere il movente solo del fenomeno, il quale movente dev'essere più spesso uno sconcerto avvenuto estrinsecamente nell'equilibrio molecolare del liquido. Il calore da solo non manca, senza dubbio, della proprietà di provocare la rottura dell'equilibrio molecolare, ma è cosa che succede a temperatura superiore di quella in cui il vapore si contrappesa colla pressione che sostiene. Dunque il punto di bollitura ammesso generalmente devesi considerare come il *minimo* d'onde può cominciare l'ebollizione; partendo poi da esso, il mutamento di stato può avvenire a gradi diversissimi della scala termometrica, conforme alle influenze molecolari a cui i liquidi sono sottoposti.

« D'onde deriva pertanto la costanza, apparente almeno ed approssimativa, del punto di ebollizione di ciascun liquido?

« Due sono le circostanze che contribuiscono a rendere o far parere costante, per una data pressione, la temperatura in cui si compie l'ebollizione: 1° il fatto che pel numero maggiore dei casi, quando sperimentiamo il punto di ebollizione, ci poniamo nelle condizioni in cui le influenze esterne perturbatrici dell'equilibrio molecolare intervengono in guisa potente, dacchè i liquidi scaldati in recipienti di materia solida si risentono del contatto il quale ne riduce il grado di bollitura al termine minore; 2° lo svolgersi continuo del vapore dal basso del liquido, che scuotendo le parti contigue o vicine, ne sommove l'equilibro. Essendo poi il calore comunicato dalla sorgente calorifica, sottratto dal liquido

Digitized by G

che passa in istato aeriforme, succede che il liquido è ricondotto assiduamente al minimo della temperatura di ebollizione, onde il termometro segna un grado permanente.

« L'influenza del contatto è diversa alquanto da una materia all'altra, d'onde le differenze tra il bollire dell'acqua nel vetro, nella porcellana e nei metalli; per uno stesso e identico vaso poi non è uguale per tutti i punti della superficie, di modo che si ha occasione spesso di notare che l'ebollizione si svolge piuttosto da certi lati che da altri. Se modificasi anche la condizione della superficie nei vasi di porcellana o di vetro con acido solforico concentrato, come notò il Marcet, l'ebollizione si compie oltre i 100°, per esempio da 105 a 106°; con questo talvolta, che il termometro sale al di sopra dei 100°, e poi ridiscende ad un tratto per indi risalire alternamente. Queste irregolarità avvengono per le soluzioni acquose, per l'alcole e specialmente per l'acido solforico.

« La ebollizione contiene un doppio fatto: uno svolgimento di vapore dalla massa intera che deve vincere la pressione esterna, ed un mutamento di stato.... Porre come principio che l'ebollizione non si deve compiere, per un medesimo liquido, che a temperatura costante, vale quanto tenere in conto solo il primo fatto, e non curarsi del secondo, il quale ha la propria importanza. Quello che risulta costante per una pressione determinata è il minimo di temperatura in cui si compie la bollitura; come pure è costante la temperatura del vapore saturo che possiede una forza elastica determinata; per lo contrario, non è sempre uguale quella del liquido allorchè incomincia il mutamento di stato. Per conseguenza sarebbe (seguita il Dufour) da stabilire la regola:

« *Che la bollitura di un liquido, a pressione determinata, può effettuarsi a temperature differenti a norma delle condizioni fisiche in cui si trova: tali temperature sono uguali o superiori a quella della forza elastica del vapore del liquido che fa equilibrio colla pressione esterna.*

« Varii autori, supponendo identiche le concatenazioni molecolari colla coesione, s'ingegnarono di dedurre da questo il tardare in più casi della ebollizione, congetturando che, in quel limite in cui la temperatura trasfonde nel vapore la forza elastica in equilibrio colla pressione, non possa aversi altra forza la quale sia capace di opporsi alla separazione delle molecole liquide, e però impedire l'ebollizione: confermano poi la loro spiegazione dai fatti diversi osservati da Gay-Lussac e da Donny, sull'acqua e l'acido solforico purgatissimi di aria, nei quali si vede la coesione operare al modo di una forza gagliarda. Ma è da riflettere che la trasformazione in vapore non è una divisione di parti, una polverizzazione del liquido, una separazione molecolare insomma, in cui la sola coesione è superata. Torna adunque difficile di rappresentarsi il passaggio allo stato vaporoso come una semplice disgregazione delle parti coerenti fra di loro. Se l'acqua e l'acido solforico disaerati e così il mercurio e l'acqua tardano dal bollire nelle condizioni ordinarie, ciò non deve attribuirsi a coesione accresciuta, dacchè dalle esperienze riferite in addietro le tardanze si ottennero coll'acqua aerata, quando si procedette coll'olio di lino od altri fluidi per recipienti dei liquidi da far bollire. In conclusione, non si deve considerare il mutamento di stato quale semplice effetto di coesione diminuita pei liquidi, cresciuta pei solidi, ma è necessario valersi di altre idee, sebbene non si posseggano dati a sufficienza per definire in che consista la ragione dei fenomeni esaminati ».

Venendo ora a stabilire il confronto fra i liquidi capaci di dare nascimento al fenomeno dell'ebollizione, diremo che tra liquido e liquido occorrono differenze, che per parecchi sono naturalissime, considerando ai rispettivi punti di bollitura, tanto da cominciare in qualcuno dei molti gradi sotto lo zero, e da non riscontrarsi per altri che al grado della fusione di certi metalli, come piombo, rame ed argento.

I liquidi bollenti ad un grado bassissimo sono quelli che derivano da un gas coercibile, reso liquido mediante un forte raffreddamento o una pressione gagliarda. Nel quadro seguente si vedrà come si cominci da un grado estremo al di sotto di zero del termometro, per indi ascendere fino al di là dei 1000 gradi.

Quadro dei punti di ebollizione.

Liquidi	Punto di ebollizione	Pressione in millim. del mercurio	Autori
Ossido nitroso	—87°, 9	759	Regnault.
Anidride carbonica	—78, 2	767,3	»
Ammoniaca anidra	—33, 7	749,3	Bunsen.
Anidride solforosa	—10, 5	744	»
Cloruro di etile	+11, 0	758	Pierre.
Ossido di etilene.	13, 5	746,5	Wurtz.
Aldeide	19, 8	734	Kopp.
Etere	34, 2	742	»
Solfuro di carbonio	47, 9	755,8	Pierre.

Digitized by Google

Segue il *Quadro dei punti di ebollizione*

Liquidi	Punto di ebollizione	Pressione in millim. del mercurio	Autori
Alcole metilico	61, 0	754	Delffs.
Bromo.	63, 0	760	Pierre.
Alcole.	78, 4	760	Gay-Lussac.
Benzene	80, 4	752	Kopp.
Acqua.	100, 0	760	»
Acido acetico.	116, 9	750	»
Cimene	177, 5	744	»
Naftalene	216, 8	747,6	»
Fosforo	290	»	Pelletier
Acido solforico	325	»	—
Mercurio	350	»	Regnault
Solfo	440	»	Dumas ; Deville
Cadmio	860	»	» Troost.
Zinco	1040	»	Deville e Troost.

Considerando il grado differente in cui bollono i diversi liquidi composti, si riconosce che quanto più si svolge il calore nell'atto della combinazione dei loro componenti, per la maggior energia onde agiscono insieme, tanto più si riscontra elevato il loro punto di ebollizione, poste uguali le condizioni. E di fatto l'acqua è liquida alla temperatura in cui il composto corrispondente del solfo coll'idrogeno si mantiene gasoso; e per corrisposto corre una differenza grandissima tra il calore di combinazione e l'energia di azione dell'ossigeno coll'idrogeno e del solfo collo stesso idrogeno. I pseudoalcoli, i quali riproducono con molta agevolezza i loro acidi generatori, bollono al di sotto dei loro correlativi normali. Guardando ai corpi elementari, chiaro apparisce che il punto di ebollizione procede sempre tra quelli della stessa famiglia, in relazione colla loro più potente inclinazione a combinarsi: si paragonino il cloro, il bromo e l'iodio, e si noterà che la loro volatilità cresce insieme colla energia; il simile si ripeta dell'ossigeno, del selenio, del tellurio, del potassio, del sodio, del litio, del fosforo, dell'arsenico e del bismuto. Tuttavolta è da ricordare che, mentre nei composti la forza di combinazione suole coincidere colla minore facilità al passaggio di fluido aeriforme, nei corpi elementari si riscontra l'opposto.

Furono riscontrate relazioni numeriche fra i punti di bollitura dei varii composti organici. Uno dei più accertati è quello che si osserva pei composti a cui si aggiunga CH^2, poichè per ogni molecola di CH^2 che loro si unisce, si aumenta di un x^o il punto di bollitura; considerando x siccome un numero che varia lievemente colla funzione del composto, ed è prossimo a 20°. Il Kopp, al quale siamo debitori di queste ed altre importanti osservazioni in proposito, le riassume nelle seguenti conclusioni:

1° I composti analoghi, aventi la stessa differenza di composizione, frequentemente differiscono di un uguale numero di gradi nei rispettivi punti di ebollizione; ossia l'intervallo fra i loro punti di bollitura risulta proporzionale alla loro differenza di composizione. Un composto che contenga xC, più o meno di altro avente funzioni analoghe, generalmente è ad una temperatura di $x+29$ più alto o più basso; qualora poi contenga xH, più o meno, bolle per consueto a $x+5$ più basso o più alto. L'accumularsi del carbonio fa scendere il grado della ebollizione; l'accumularsi dell'idrogeno lo fa salire. Appariscono le dette differenze, in modo principale, nei composti omologhi, come negli acidi omologhi della formola generale $C^nH^{2n}O^2$, e nei corrispondenti alcoli ed eteri composti: l'aggiunta di CH^2 a ciascuno dei termini speciali ne fa inalzare la temperatura di 19°.

2° Un acido $C^nH^{2n}O^2$ bolle a temperatura più elevata di 40° dell'alcole $C^nH^{2n+2}O$, dalla cui ossidazione si riesca all'acido.

3° Un etere composto $C^nH^{2n}O^2$ bolle a temperatura di 82° più in alto che l'acido $C^nH^{2n}O^2$ che gli è isomerico.

Persoz avrebbe verificato che il punto di ebollizione di un etere ad acido organico è uguale alla somma dei punti di ebollizione dell'alcole e dell'acido d'onde prese origine, meno 122° all'incirca.

Gerhardt determinò la legge seguente, che l'aggiunta di C inalza il punto di bollitura da 35° a 35°5, mentre l'aggiunta di H^2 l'abbassa di 15°, onde si verrebbe a 35—15=20 per CH^2, cioè poco distante dal numero 19 trovato da Kopp.

Schröder ammette che l'aggiunta di CO^2 inalzi il punto di ebollizione di 91°; dal che si dedurrebbe 28° per O, ammesso che C lo innalzi di 35°. Ciò presupposto, la sostituzione di O ad H^2 lo farebbe inalzare di 43, poichè 28+15=43.

Se non che le leggi esposte non sono generali, e conducono a congetturare un parallelismo fra le serie omologhe, il quale non si riscontra in effetto per qualsivoglia caso. E per vero dire l'aggiunta di CH^2 non inalza che di 12°,5 il punto di ebollizione

Digitized by Google

degli acidi anidri, mentre che inalza di 25 a 30° quello degli acidi cloridrico, bromidrico e iodidrico e di un numero molto superiore a 190 quello dei mercaptani. Oltre a ciò, non tengono in conto, come pure dovrebbero, le differenze di funzioni e le isomerie, che influiscono non poco, come se ne ha esempio tra l'alcole comune e l'etere metilico, i quali sono isomeri, e distano fra di loro, rispetto al punto di ebollizione, di 100° e più.

Quando si sostituiscono in due acidi organici monobasici X e Y i due gruppi CH^2O col radicale diatomico CO, se ne ritrae un corpo unico Z, il quale è un acetonio normale se X=Y; un acetone misto se X è diverso da Y; un'aldeide se X è l'acido formico. In tutti i casi indicati, il punto di ebollizione di Z riesce quasi uguale a quello di X, più quello di Y, meno 180° (E. Grimaux).

Nella serie degl'idruri C^nH^{2n+2}, omologhi coll'idruro di etile C^2H^{10} o del gas delle paludi CH^4, l'aggiunta di CH^2 porta un inalzamento di 24° all'incirca; negli eteri degli acidi $C^nH^{2n-2}O^4$, omologhi dell'acido ossalico $C^2H^2O^4$, la detta aggiunta corrisponde a circa 14°; ed è il simile nei carbonati, solfocianati e borati dei radicali alcolici. Finalmente nella serie degl'idrocarburi C^nH^{2n-6}, omologhi col benzene C^6H^6, l'addizione di CH^2 nella composizione dà pel punto di bollitura un aumento di circa 24°.

Dal complesso dei risultati accennati appare in ultimo che, quanto maggiore è l'ossigeno contenuto in una serie di composti, tanto minore riesce l'effetto sul punto di bollitura cagionato dall'aggiunta di CH^2.

Qualora sussistano le leggi indicate, e quando sia noto e verificato il punto di ebollizione di un dato termine di una serie omologa, torna facile dedurre col calcolo quale sarà quello, più alto o più basso, di un altro termine che gli sia superiore od inferiore per $+CH^2$, o $-CH^2$; bene intendendosi che si tratta di approssimazione e non di esattezza assoluta per un certo numero di casi.

Nei tre quadri seguenti riporteremo 1° le corrispondenze tra i punti di bollitura degli alcoli omologhi $C^nH^{2n+2}O$; 2° degli acidi $C^nH^{2n}O^2$; 3° degli eteri composti $C^nH^{2n}O^2$.

Punti di ebollizione degli alcoli $C^nH^{2n+2}O$.

Nome	Formola	Punto di ebollizione calcolato	Punto di ebollizione osservato
Alcole metilico . .	CH^4O	59°	Kane 60°; Delffs 60°,5; Kopp 65°; Pierre 66°; Dumas e Peligot 66°,5.
Alcole etilico . . .	C^2H^6O	78	Dumas e Boullay 76°; Gay-Lussac, Pierre, Kopp, Delffs e Andrews 78°.
Alcole trietilico . .	C^3H^8O	97	Chanchel 96°.
Alcole tetrilico . .	$C^4H^{10}O$	116	Wurtz 109°.
Alcole amilico. . .	$C^5H^{12}O$	135	Pasteur 127-129°; Cahours, Pierre, Kopp, Delffs 132°; Rieckher 135°.
Alcole essilico . . .	$C^6H^{14}O$	154	Faget 148 154°.
Alcole eptilico. . .	$C^7H^{16}O$	173	Städeler 177-177°,5.
Alcole cetilico. . .	$C^{16}H^{34}O$	344	Favre e Silbermann 366°?

Punti di ebollizione degli acidi $C^nH^{2n}O^2$.

Acido formico . . .	CH^2O^2	99°	Liebig 99°; Bineau, Favre e Silbermann 100°; Kopp 105°.
» acetico . . .	$C^2H^4O^2$	118	Delffs 116°; Kopp 117°; Sébille-Auger 119°; Dumas 120°.
» propionico .	$C^3H^6O^2$	137	Dumas, Malaguti e Leblanc circa 140°; Limpricht, Kopp 142°.
» butirrico . .	$C^4H^8O^2$	156	Kopp, Delffs 156°; Pierre 163°; Pelouze e Gelis circa 164°.
» valerianico .	$C^5H^{10}O^2$	175	Dumas e Stas, Delffs 175°; Kopp 176°.
» caproico . .	$C^6H^{12}O^2$	194	Brazier e Gossleth, Wurtz 198°; Fehling, 202-209°.
» enantilico . .	$C^7H^{14}O^2$	213	Städeler 218°.
» caprilico . .	$C^8H^{16}O^2$	232	Fehling 236°; Perrot 238°.
» pelargonico .	$C^9H^{18}O^2$	251	Perrot 225°; Cahours 260°.

Digitized by Google

Punti di ebollizione degli eteri composti $C^nH^{2n}O^2$.

Nome	Formola	Punto di bollitura calcolato	Punto di bollitura osservato
Formiato di metile..	$C^6H^4O^2$	36°	Kopp, Andrews 33°; Liebig 36-38°.
Acetato di metile....	$C^3H^6O^2$	55	Andrews 55°; Kopp 56°; Dumas e Peligot 58°;
Formiato di etile			Liebig, Delffs 53°; Kopp 55°; Liebig 56°.
Acetato di etile.....	$C^4H^8O^2$	74	Dumas e Boullay, Pierre, Kopp, Delffs 74°.
Butirrato di metile...			Favre e Silbermann, Delffs 93°; Kopp 95°; Pierre
Acetato di tritile.....	$C^5H^{10}O^2$	93	102°; Berthelot circa 90°.
Formiato di tetrile...			Wurtz circa 100°.
Propionato di etile...			Kopp 96-98°; Limpricht e Uslar 101°.
Valerato di metile ...			Kopp 114-115°.
Butirrato di etile.....	$C^6H^{12}O^2$	112	Pelouze 110°; Delffs 113°; Kopp 115°; Pierre 119°.
Acetato di tetrile....			Wurtz 114°.
Formiato di amile ...			Delffs 114°; Kopp circa 110°.
Valerato di etile.....			Delffs 132°; Otto, Kopp, Berthelot 133-134°.
Butirrato di tritile...	$C^7H^{14}O^2$	131	Berthelot circa 130°.
Acetato di amile.....			Cahours 125°; Kopp, Delffs 133°.
Caproato di etile.....	$C^8H^{16}O^2$	150	Lerch 120°; Fehling 162°.
Propionato di amile..			Wrightson circa 155°.
Butirrato di amile...	$C^9H^{18}O^2$	169	Delffs 173-176°.
Valerato di amile....	$C^{10}H^{20}O^2$	188	Kopp 188; Balard circa 196°.
Acetato di caprile ...			Dachauer 191-192°; Bonis 193°.
Pelargonato di etile.	$C^{11}H^{22}O^2$	207	Cahours 216-218°; Delffs 224°.
Caproato di amile....			Brazier e Gossleth 211°.
Laurostearato d'etile	$C^{14}H^{28}O^2$	264	Görgey 264°; Delffs 269°.

Nelle sostituzioni di radicale a radicale, semplici o composti, si notano pure effetti di abbassamento o d'inalzamento di temperatura, circa al punto di bollitura, a seconda della natura del radicale sostituito e di quella del sostituente.

Giovando di conoscere i numeri che si riferiscono a parecchi di detti casi, perchè torna utile alla pratica, daremo i seguenti, i quali sono da tenersi come approssimativi e non già di valore assoluto.

Sostituzione di	Abbassamento prodotto nel punto di ebollizione
H al Cl	da 20 a 70°
Cl all'HO	50 a 70
Br all'HO	30 a 40
I all'HO	—10 a +10
$C^2H^3O^2$ all'HO . . .	5
Cl al Br	20 a 30
Cl all'I	40 a 60
C^2H^5 ad H	43
Cl a C^2H^5O.	20 a 30 (Berthelot)
CH^3 a C^6H^5.	130 a 135
H a C^6H^5	150 a 155 (Grimaux)

Jungfleisch dimostrò inoltre che, mentre la sostituzione di Cl ad H nella benzina o nella benzina pentaclorata inalza il punto di bollitura di 52°,5 o di 54°; quella somigliante che si fa nei derivati mono, bi, tri e tetraclorati non lo inalza che di 38°, 35°, 34° e 32°. In generale il primo e l'ultimo atomo del cloro, del bromo, ecc., che si sostituiscono, recano un mutamento speciale al punto di ebollizione.

Ebollizione dei liquidi misti. — Nell'articolo Distillazione accennammo alle esperienze di Berthelot sul modo onde si comportano i liquidi misti, miscibili fra di loro, ed aventi punti diversi di ebollizione, allorquando si sottopongono all'azione del calore per renderli bollenti e tentarne la separazione, giovandosi del grado diverso in cui cominciano a bollire; qui riferiremo le esperienze di parecchi, che furono volte piuttosto a determinare il punto di bollitura dei liquidi misti, siano sciolti insieme o mescolati meccanicamente, piucchè a conseguirli separati nel collettore dell'apparecchio distillatorio.

Magnus e Regnault dimostrarono che due liquidi in mescolanza meccanica forniscono vapori la cui tensione, in complesso, si agguaglia alla somma delle due tensioni parziali, oppure, se vi ha differenza, non è che di 2 a 3 millim. in più, fatta eccezione tra i vapori associati dell'acqua e del cloruro di carbonio, in cui sarebbe riuscita in meno. Questo fatto particolare Regnault dubitò che derivasse dalla imperfetta purezza delle due sostanze.

Quando si fanno bollire due liquidi non miscibili, e che il più volatile galleggi, si osserva che la temperatura di ebollizione corrisponde talvolta a quella onde la somma delle tensioni fa equilibrio colla pressione atmosferica; effetto che non si ottiene che posta una bollitura debolissima, in guisa che le bolle

Digitized by Google

di vapore del liquido superiore si saturino del vapore del liquido di sotto. Ma, più si scalda per affrettare la bollitura, più il punto dell'ebollizione si accosta a quello del liquido più volatile. La temperatura poi va variando a seconda che muta la situazione della fiamma, cioè a norma che la fiamma tocchi più direttamente il liquido più denso, o s'accosti e quasi lambisca il più volatile.

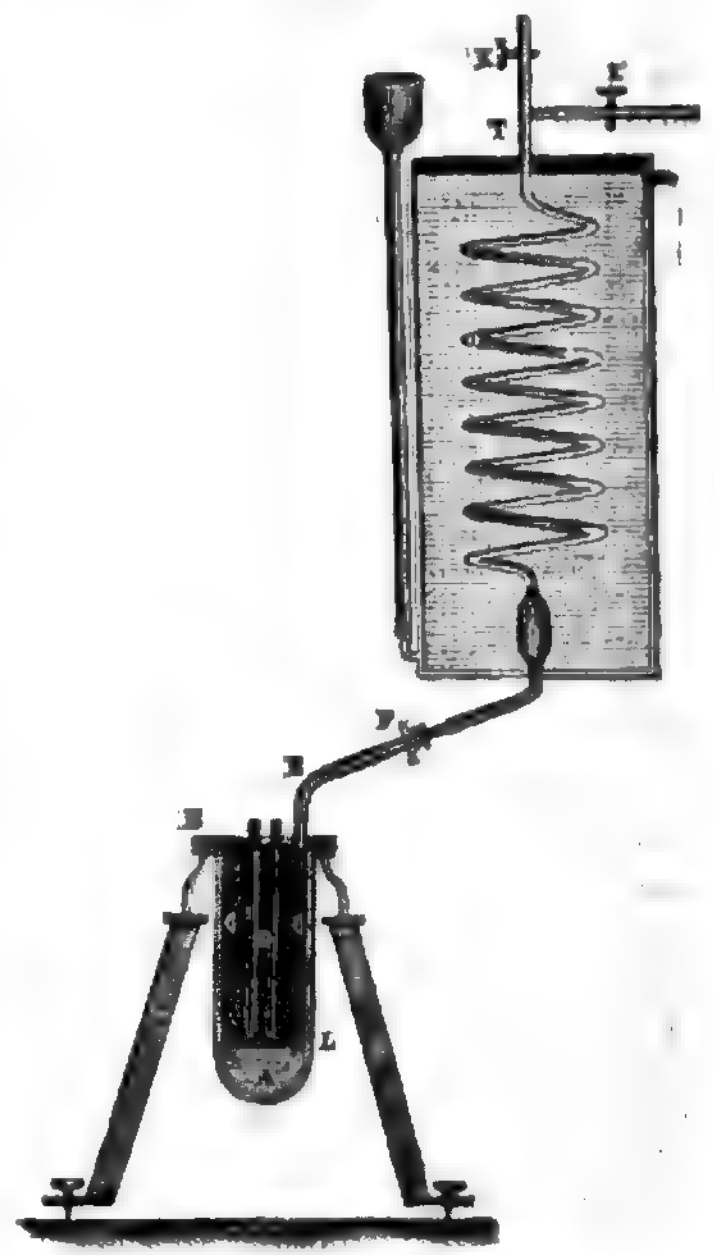
Regnault operando cautamente, sotto la pressione di 750^{mm},8, vide che una mescolanza di acqua e di solfuro di carbonio, a volumi uguali, forniva un vapore mescolato, la cui temperatura saliva a 43°, essendo la somma delle tensioni di 751^{mm},3. La differenza in più, come apparisce, è ben tenue, e diviene maggiore a pressioni deboli, e più ancora sotto pressioni gagliarde. Colla trementina e l'acqua, la temperatura del vapore fu di 99° sotto la pressione di 740^{mm},8; la somma della tensione a 99° sarebbe di 896^{mm},8, per cui la differenza risulta notevolissima.

Allorquando i liquidi sono miscibili, si cade nel caso delle distillazioni frazionate, ed in allora la legge non si manifesta con tanta semplicità. Si conosce di fatto che il punto di ebollizione di un liquido non discende, in generale, per l'aggiunta di un liquido che bolla ad un grado più elevato; ma in detto caso non si tratta solo delle tensioni dei vapori, dacchè v'interviene l'influenza delle proporzioni onde i due liquidi sono misti insieme, e perciò il problema si rende più complicato. Comunemente la tensione totale risulta inferiore di quella del liquido più volatile, non mai uguale alla somma delle singole tensioni.

Una mescolanza di etere e di solfuro di carbonio, in pesi uguali, fornisce una tensione uguale presso a poco a quella dell'etere (tensione dell'etere = 275^{mm}; t. del CS^2 = 191^{mm},3; t. complessa dei due vapori = 274^{mm},02). Adoperando una mescolanza di 62 vol. di solfuro di carbonio e 38 di etere, la tensione è più debole (t. dell'etere = 927^{mm}; del CS^2 = 607^{mm},2; totale 772^{mm},49, a 39°49 centigradi; e la tensione diminuisce di mano in mano che aumenta la proporzione del liquido meno volatile, come è regola generale.

Distillando un misto dei due liquidi mentovati, a volumi uguali, si riconosce che la temperatura dei vapori mescolati non è costante, e varia conforme alla situazione della lampada; la pressione A, sotto cui succede la bollitura, torna sempre più debole della somma B delle tensioni rispettive dell'uno e dell'altro alla medesima temperatura; ma il rapporto di $\frac{B}{A}$ è sempre costante, quantunque mostri di crescere per la pressione, ed è variabile da 1,86 a 1,98 per le pressioni di 400 a 6700^{mm}. Qualora, in cambio di vapori saturi in contatto dei loro liquidi, si abbiano dei gas, la pressione totale sarebbe uguale alla media delle pressioni; onde $\frac{B}{A}$ si agguaglierebbe a 2. Ciò che fu detto per la distillazione dell'etere e solfuro di carbonio può ripetersi della benzina e solfuro di carbonio; riguardo alla benzina con alcole, la ebollizione procede regolarissima, e la tensione totale è più lontana dalla media delle singole tensioni, che nei casi precedenti:

Fig. 181.



ed in vero A = 788^{mm},74 a 66°,45 centigradi; mentre la tensione della benzina è di 488^{mm},3; dell'alcole di 462^{mm},5, onde

$$A = 950^{mm},9, \text{ e } \frac{B}{A} = 1,29 \text{ (Regnault).}$$

Alluard studiò, come il Regnault, la temperatura di ebollizione dei liquidi miscibili, la cui composizione fu resa costante col mezzo della condensazione continua del vapore; egli particolarmente diresse le sue indagini ad ottenere temperature perfettamente invariabili, immaginando a quest'uopo un apparecchio di cui daremo la figura e la descrizione, dacchè può tornare utile ai chimici, ai quali giova non di meno avere una stufa che dia una temperatura fissa.

L'apparecchio immaginato dall'Alluard (fig. 181) è composto di un cilindro a fondo concavo di rame A, di tale capacità che possa contenere 300 c. c. per

Digitized by Google

ogni sperimento, chiuso in alto da un coperchio a bolzoni B, nel cui mezzo s'innesta un cilindro aperto al basso C, che pel suo estremo inferiore pesca alquanto nel liquido che arriva fino ad L; tale coperchio ha dei fori per l'uscita del vapore. Nell'interno del cilindro sono contenute due cannuccie di ferro D, infisse nel coperchio, e che si empiono di mercurio, per immergervi dei termometri. Una canna a gomito di rame E, che s'innesta nel coperchio nello spazio estrinseco al cilindro C, dà sfogo al vapore; si connette col mezzo dell'aggiustamento F al serpentino G, dello sviluppo di 3 metri circa, e tuffato in refrigerante a scolo rapido e continuo di acqua fredda, e che si protrae verticale in T, con un braccio orizzontale I; per K comunica con un manometro; per I con una macchina di compressione. Il recipiente A è sostenuto da tre punte di legno infisse in un treppiede di ferro a viti calanti al di sotto, e distante dal recipiente per 5 centimetri nelle parti onde gli è più vicino. Con tale disposizione, quando si scalda il fondo con becco di gas e rete metallica, il recipiente rimane circondato da una corrente di aria calda ascendente.

Dapprima l'Alluard sperimentò con una mescolanza di etere 1 p. e solfuro di carbonio 2 p.; ne ottenne il punto di bollitura, in media, a 36°,4, sotto la pressione di 730mm; crescendo la pressione colla macchina annessa ad I fino 760mm, la media della temperatura fu di 38°,0.

Diminuendo la proporzione dell'etere, in guisa che partendo in principio dall'etere solo si finisca al solfuro di carbonio solo, venne ai resultati seguenti:

Pesi: dell'etere	Pesi: del solfuro di carbonio	Rapporto fra il peso del solfuro di carbonio e quello dell'etere	Media della temperatura dei due termometri contenuti nelle due canne di ferro sotto la pressione di 730mm	Media della temperatura dei due termometri contenuti nelle due canne di ferro sotto la pressione di 760mm	Differenze nella temperatura
Etere solo.			34°,4	35°,4	1°,1
150 gr.	300 gr.	2	36, 4	38, 0	1, 6
78,94	300	3,8	38, 2	39, 8	1, 6
55,55	300	5,4	39, 8	41, 7	1, 9
30	300	10	41, 1	43, 0	1, 9
15	300	20	43, 0	45, 5	2, 5
Solfuro di carbonio solo			44, 9	47, 7	2, 8

In tutte le esperienze indicate la temperatura dell'ebollizione si mantenne costante, e tenendo ben regolata la fiamma della lampada, le variazioni di temperatura non furono che di $^1/_4$ di grado per ore intere.

Mescolanze diverse di alcole e di solfuro di carbonio conservarono pure costanti i singoli punti di bollitura; una proporzione notevole di alcole (300 gr. per 150 gr. di solfuro di carbonio) non ne crebbe il punto di bollitura che da 44°,7 (quello in cui bolle il solfuro solo) a 46°,1, cioè di 1°,4 soltanto, e 5 gr. del secondo per 300 gr. del primo ne abbassò il punto di bollitura di 1,6°. Nella tabella seguente si hanno le proporzioni rispettive dei due liquidi, per mezzo delle quali si hanno misti di un punto di ebollizione costante tra 47 e 78°.

Pesi: del solfuro di carbonio	Pesi: dell'alcole	Rapporto fra il peso dell'alcole e quello del solfuro di carbonio	Media delle temperature dei due termometri portati dalla cannuccia di ferro, sotto la pressione di 725mm	Media delle temperature dei due termometri portati dalla cannuccia di ferro, sotto la pressione di 760mm	Differenze della temperatura
Solfuro di carbonio solo.			44°, 7	47°, 7	3°
150 gr.	300 gr.	2	46, 1	48, 1	2
75	300	4	49, 1	51, 0	1, 9
60	300	5	55, 1	57, 2	2, 1
50	300	6	59, 1	61, 0	2, 1
37,5	300	8	62, 1	64, 0	2, 1
25	300	12	65, 7	67, 5	1, 8
15	300	20	70, 0	71, 5	1, 5
10	300	30	72, 6	74, 1	1, 5
5	300	60	75, 5	77, 0	1, 5
Alcole solo			77, 06	78, 5	1, 54

Digitized by Google

Per le mescolanze di alcole e di acqua, si operò con recipiente di rame di capacità maggiore, ed i risultati conseguiti appariscono dalla seguente tabella:

Pesi dell'alcole	Pesi dell'acqua	Rapporto fra il peso dell'alcole e quello dell'acqua	Medie della temperatura dei due termometri contenuti nelle cannuccie di ferro sotto la pressione di 735 mm,1	760mm	Differenze della temperatura
Alcole solo			77°,5	78°,5	1°, 0
300 gr.			81, 85	82, 85	2, 0
300			83, 1	84, 05	0, 95
200			85, 2	86, 20	1, 00
125			86, 2	87, 25	1, 05
100			88, 9	89, 90	1, 0
50			92, 2	93, 20	1, 0
60			93, 35	94, 45	1, 15
15			96, 1	97, 20	1, 1
Acqua sola			99, 0	100, 00	1, 0

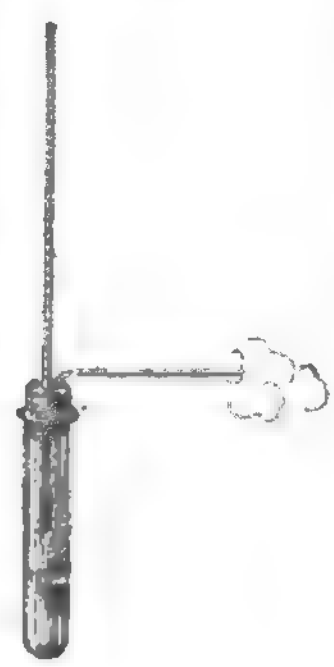
L'etere mescolato di $^1/_{10}$ di solfuro di carbonio, l'alcole colla detta proporzione di acqua, ed il solfuro di carbonio colla detta proporzione di alcole bollono alla temperatura in cui bollirebbero se fossero puri; ne consegue che per la distillazione non si giungerebbe a riconoscerveli ed a separarli, e che la temperatura del punto di ebollizione non può giovare in certi casi per conoscere la purezza di un liquido volatile. In tal caso fa d'uopo valersi del metodo di Regnault, il quale consiste nella determinazione della forza elastica del vapore, tanto per la via dinamica che per la statica.

Un'applicazione utile consigliò l'Alluard per le stufe a doppia parete e ad acqua, che si usano nei laboratorii affine di seccare i precipitati a 100°; e consiste nell'unire alla stufa un serpentino refrigerato di continuo, affinchè il vapore condensato vada ricadendo di continuo nell'intraspazio della doppia parete. Con questo spediente non può succedere che la stufa rimanga vuota in conseguenza dell'evaporazione successiva, e che però sia scaldata oltre l'occorrente, tanto che il suo scaldamento arrivi al di là del limite in cui la saldatura può cadere in fusione.

Modo di determinare il punto di bollitura dei liquidi. — Il punto di ebollizione dei liquidi può giovare non poche volte sì per riconoscerne la purezza, quanto per definire se trattisi della sostanza che si crede, ovvero non ne sia un isomero. A tale effetto si suole valersi del processo indicato a quest'uopo dal Kopp.

Si versa il liquido in recipiente cilindrico di vetro contenente un lungo gomitolo od intrecciatura di filo di platino arroventato di recente, il diametro del quale, se la quantità del liquido è tenue, non oltrepassi la grossezza del bulbo di un termometro. Si chiude il recipiente con turacciolo, in cui è inserta a fregamento l'asta di un termometro, tanto da poterla abbassare od inalzare a piacere, acciò rimanga immersa nel solo vapore, o nel liquido. Comunemente si preferisce di tenerlo nel solo vapore, dacchè, da quanto anche notammo in addietro, non è infrequente che il liquido bolla ad un grado superiore a quello in cui il suo vapore acquista la tensione occorrente per contrabbilanciare la pressione esterna, e perciò la temperatura che manifesta corrisponde a quella del vero punto di ebollizione del liquido. Ma per garanzia maggiore si può ora tuffare il bulbo dello stromento nel liquido, ora sollevarlo nel solo campo pieno del vapore, e così confrontare i due dati osservati, e certificarsi se la bollitura non avvenga al di sopra del grado cercato. Ciò poi tanto più importa allorquando si abbia sospetto che si tratti di un liquido misto, e non di una sola sostanza

Fig. 182.



Digitized by Google

di una sola natura. Il turacciolo porta, in un secondo pertugio, una cannuccia di vetro, piegata ad angolo retto (fig. 182), aperta ai due estremi, e colla bocca di sfogo, o libera se non si vuole condensare il vapore, o introdotta in refrigerante qualora sia bisogno di farlo ritornare a liquido. Per operare lo scaldamento si userà od una fiammella sotto il fondo del recipiente, o del bagno maria, o di un bagno di sabbia, dacchè si deve avvertire che le pareti del recipiente, al di sopra dello strato liquido, non vengano soprascaldate. L'altezza della colonna termometrica sarà esaminata di continuo, durante la ebollizione, dal tempo cioè in cui incomincia appena, fino a che rimanga solo una tenue quantità da vaporizzare. Ma i dati raccolti non corrispondono per lo più al vero punto della bollitura, poichè uscendo parte dell'asta fuori del turacciolo, la porzione di mercurio ivi contenuta soggiace all'effetto di una temperatura più bassa che non è nell'interno del recipiente, onde l'indice rimane un tantino al di sotto di quello che sarebbe qualora fosse tutta l'asta tuffata nel vapore.

Per correggere l'inconveniente, si avrà un secondo termometro, il quale sarà collocato in modo che col bulbo tocchi l'asta del primo, a metà via tra l'altezza a cui attinge il mercurio e il mezzo del turacciolo. La temperatura data dal secondo termometro può esser presa come media di quella porzione della colonna di mercurio del termometro principale che non riceve il calore dall'interno del recipiente. Si rappresenta questa temperatura con t^o; il punto non corretto di bollitura (indicato direttamente dal termometro principale) con T^o, e con N la differenza fra T ed il punto della scala situato nel mezzo del turacciolo, cioè la lunghezza, espressa in gradi dalla scala, di quella parte della colonna di mercurio del termometro principale, la cui media temperatura è t^o; finalmente con δ il coefficiente della espansione apparente del mercurio nel vetro d'onde è formato il termometro. La correzione da applicare alla temperatura direttamente osservata T^o è $= N(T-t)\delta$. Il valore di δ può essere preso, calcolando il valore di questa espressione come $= 0,0001545$.

Nella tavola seguente riportiamo il totale delle correzioni dei varii valori di N e di $T-t$; i totali corrispondenti agli altri valori di questi fattori possono facilmente dedursi per via d'interpolazione dai numeri ivi riferiti. Frattanto avvertiamo che, vista l'incertezza a cui conduce il metodo di sperimentare già descritto e la difficoltà di accomodare il secondo termometro in guisa che dia al giusto le indicazioni occorrenti per le correzioni, alcuni consigliano di aver a disporre le cose con tali maniere, che tutto il termometro colla propria asta rimanga immerso nel vapore, e così non vi abbiano parti calde e parti fredde.

Tavola delle correzioni del punto di ebollizione, secondo Kopp.

N.

T − t	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
10	0,02	0,03	0,05	0,06	0,08	0,09	0,11	0,12	0,14	0,15	0,17	0,18	0,20	0,22	0,23	0,25	0,26	0,28	0,29	0,31
20	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15	0,18	0,22	0,25	0,28	0,31	0,34	0,37	0,40	0,43	0,46	0,49	0,52	0,56	0,59	0,62
30	0,05	0,09	0,14	0,18	0,23	0,28	0,33	0,37	0,42	0,46	0,51	0,55	0,60	0,65	0,70	0,74	0,79	0,83	0,88	0,92
40	0,06	0,12	0,18	0,25	0,31	0,37	0,43	0,50	0,56	0,62	0,68	0,74	0,80	0,86	0,92	0,99	1,05	1,11	1,17	1,23
50	0,08	0,15	0,23	0,31	0,38	0,46	0,53	0,62	0,70	0,77	0,85	0,92	1,00	1,08	1,16	1,23	1,31	1,39	1,46	1,54
60	0,09	0,18	0,28	0,37	0,46	0,56	0,65	0,74	0,83	0,92	1,01	1,11	1,20	1,29	1,39	1,48	1,57	1,66	1,76	1,85
70	0,11	0,22	0,33	0,43	0,53	0,65	0,76	0,87	0,97	1,08	1,19	1,29	1,40	1,51	1,62	1,72	1,83	1,94	2,05	2,16
80	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,74	0,87	0,99	1,11	1,23	1,36	1,48	1,60	1,72	1,85	1,97	2,09	2,22	2,34	2,46
90	0,14	0,28	0,42	0,56	0,70	0,83	0,97	1,11	1,25	1,39	1,52	1,66	1,80	1,94	2,08	2,22	2,36	2,49	2,63	2,77
100	0,15	0,31	0,46	0,62	0,77	0,92	1,08	1,23	1,39	1,54	1,69	1,85	2,00	2,16	2,31	2,46	2,62	1,77	2,93	3,08
110	0,17	0,34	0,51	0,68	0,85	1,01	1,19	1,36	1,52	1,69	1,88	2,03	2,20	2,37	2,54	2,71	2,48	1,05	3,21	3,39
120	0,18	0,37	0,55	0,74	0,92	1,11	1,29	1,48	1,66	1,85	2,03	2,22	2,40	2,59	2,77	2,96	3,14	1,33	3,51	3,70

Digitized by Google

Ebollizione delle soluzioni saline. — Quando un liquido contiene in soluzione sostanze saline, suole bollire a temperatura più elevata dell'ordinario; così l'acqua del mare, pei sali contenuti in proporzione di circa 3,5 per 100, non bolle che a circa 103°. Alcuni sali di soda sono fra quelli che producono tale effetto in grado maggiore, come risulta dal quadro seguente, fornito dalle osservazioni del Legrand:

Sali	Peso dei sali disciolti in 100 p. d'acqua	Punto di ebollizione
Acetato di potassa . .	798,2	169°,0
Nitrato di calce. . . .	362,2	151, 0
Carbonato di potassa .	205,0	135, 0
Acetato di soda. . . .	209,0	124, 4
Nitrato di soda	224,0	121, 0
Cloruro di stronzio . .	117,5	117, 8
Nitrato di potassa. . .	335,1	115, 9
Cloruro di ammonio. .	88,9	114, 2
Tartrato di potassa . .	296,2	114, 7
Clorato di potassa. . .	61,5	104, 2
Cloruro di sodio . . .	41,2	108, 4
Fosfato di soda secco .	112,6	106, 6
Carbonato di soda . .	48,5	104, 6
Cloruro di bario . . .	60,1	104, 4

Corsero opinioni contraddittorie fra i diversi osservatori, circa alla temperatura del vapore che si stacca dalle soluzioni saline sature. Alcuni affermarono di averla trovata non diversa da quella del vapore uscito dall'acqua pura, sotto uguale pressione; ma tale opinione fu abbattuta dalle esperienze più recenti ed accuratissime del fisico Magnus, il quale riuscì a dimostrare che il vapore delle soluzioni saline sature, in ebollizione, è ad un grado più elevato di quello dell'acqua pura, grado che va crescendo di mano in mano che la soluzione si concentra e s'inalza il punto di bollitura. Nondimeno fu anche riconosciuto che è alquanto meno caldo della soluzione bollente, e la differenza aumenta coll'aumentare della temperatura del liquido.

Spencer fece la curiosa osservazione, che le soluzioni saline possono essere scaldate al di sopra dei 100° e, mediante il vapore di una caldaia generatrice, sotto la pressione atmosferica ordinaria, d'onde il vapore non esce a 100°. Egli versò una soluzione di nitrato di soda (il cui punto di bollitura è a 121°) entro bacino di doppia parete, e la scaldò fino a 100° col mezzo del vapore introdotto nell'intraspazio fra le due pareti. A tal punto chiuse la comunicazione tra la caldaia e l'intraspazio del bacino, e portò invece un getto di vapore, per un tubo stretto, nell'interno del liquido; questo a termine di breve tempo raggiunse la temperatura di 121°.

Spencer avrebbe osservato che la temperatura a cui s'inalza il punto d'ebollizione dei liquidi salini sta in rapporto esatto coi loro pesi specifici; più il peso specifico è notevole, più l'ebollizione succede ad un grado elevato, grado che si può raggiungere con estinguervi del vapore d'acqua pura a 100°.

È un'osservazione importante anche dal lato industriale, e di cui si potrà ricavare utile giovamento in quelle officine o fabbriche nelle quali si devono evaporare o far bollire grandi masse di soluzioni saline, o far digerire materie ad un grado alto di bollitura, per un tempo lungo, dacchè in detti casi non è necessario operare a fuoco nudo, nè col vapore sopraccaldo.

Come ottenere l'ebollizione regolare. — Nelle operazioni di chimica ed anche nelle officine industriali occorre spesse volte che si abbisogni di una ebollizione regolare, che non si faccia ad intervalli, a sussulti, a sbuffi, come suole accadere sia per la materia del vaso, sia per la natura del liquido. In questo medesimo articolo già notammo che i liquidi bollono più tardi nel vetro che nei metalli; che una spirale di platino agevola la formazione del vapore e quindi tiene il punto di ebollizione al grado voluto, e continua lo sprigionamento del vapore, e per conseguenza fu indicato implicitamente di quale congegno valersi per evitare gl'inconvenienti della bollitura ritardata.

Quando adunque si sappia, o l'esperienza precedente abbia dimostrato, che un dato liquido bolle interrottamente, si gioverà di filo di platino ravvolto a spirale, che si dovrà arroventare in precedenza sulla fiamma di lampada ad alcole e che si terrà sospeso nel mezzo della massa liquida; ovvero s'introdurrà nella storta o nella cassula qualche globetto di mercurio (posto che il recipiente sia di vetro o di porcellana), od anche pezzetti di vetro a frammenti angolosi, oppure segatura di legno, un poco di limatura di ferro, a norma dei casi e della natura del liquido che non intacchi nè vetro, nè legno, nè ferro, nè mercurio.

Allo scopo mentovato Erlenmeyer propose di coprire il fondo del recipiente od anche le pareti sorgenti con amianto di fibre corte, con che l'evaporazione e l'ebollizione procedono tranquille e uniformi; Hugo Muller consigliò per l'alcole metilico, che fra i liquidi è uno dei più difficili alla bollitura regolare, l'introduzione di un poco di amalgama di sodio o di pezzetti di lega di sodio e stagno; altri, per evitare la rottura, proposero di scaldare il recipiente in bagno di ghisa polverizzata; Blondlot, per la distillazione del fosforo, si valse di un astucchio metallico, entro cui collocava la storta, lasciando un intraspazio tra l'apparecchio e la storta, che poi empì di sabbia secca e silicea: tale astucchio conviene

che assecondi per la forma quella della storta in cui si fa bollire il fosforo.

EDELFORSITE (*chim. miner.*). — Silicato di calce, preso finora, ma impropriamente, come tipo della sezione dei così detti *trisilicati*. È un minerale impuro, di composizione mutabile, verosimilmente data dall'associazione o dal miscuglio con silice, feldispato, calcare, ecc., del pirosseno wollastonite. Si trova in masse amorfe, o con struttura tendente alla fibroso-raggiata, in alcune località di Norvegia, ecc. Segue l'analisi di Hisinger.

Silice	57,75
Allumina	3,75
Perossido di ferro	1,00
Magnesia	4,75
Calce	30,16
Perossido di manganese	0,68

EDELITE (*chim. miner.*). — Varietà di prehnite che si trova ad Edelfors in Isvezia; analizzata da Walmstedt, diede:

Silice	43,03
Allumina	19,30
Perossido di ferro	6,81
Calce	26,28
Acqua	4,43
Perossido di manganese	0,15

EDENITE (*chim. miner.*). — Silicato che appartiene alla serie degli anfiboli alluminosi, di calce e di magnesia. Alcuni suppongono triclina la sua forma di cristallizzazione. Rassomiglia alla tremolite; trovasi presso Edenville (Nuova York).

EDERA (*Hedera helix*) (*chim. gen.*). — I semi di questa pianta contengono una sostanza azotata che somiglia all'emulsina, una materia grassa, due acidi speciali, zucchero, una tenue quantità di pectina e de' sali inorganici. Quando sono freschi l'etere ne estrae un olio verde, da cui si traggono un grasso solido ed uno liquido. Il primo è di saponificazione difficile, e dopo saponificato fornisce un acido grasso, il quale, dopo cristallizzazioni ripetute dall'alcole, si fonde a temperatura di circa 30°, e forma un sale d'argento, che contiene da 27,4 a 27,6 di metallo (Posselt).

EDERA TERRESTRE (*chim. agron.*). — Arboscello d'Europa che forma con altre tre specie un genere nella pentandria monoginia, e della famiglia delle caprifogliacee, ed il quale, dopo aver serpeggiato per alcuni anni sulla terra, s'alza per gli steli degli alberi, per i macigni e le muraglie, e vi si attacca coll'aiuto di una quantità di capreoli radiciformi frondosi che spuntano dai suoi rami dal lato solo ove servono all'uopo: porta le foglie alterne, lungamente picciolate, coriacee, lucenti, d'un verde nero e persistenti; ha i fiori verdastri, disposti in ombelle globose all'estremità delle fronde, ed i frutti neri.

Talvolta l'edera perde il suo appoggio, sul quale si arrampicava, e diventa un piccolo albero. Il legno allora è tenero, poroso, ed in alcuni casi viene sostituito al sughero, come pure a ricevere lo smeriglio impregnato d'olio, con cui si sogliono ripulire i metalli.

Violette, che ha studiato le qualità dei legni in relazione al carbone che producevano per servirsene a fabbricare la polvere pirica, assicura che quello dell'edera che conti un'età da 15 a 20 anni, e che prima di essere essiccato a 150° pesa 0,82, si riduce a 0,61 dopo la essiccazione a tale temperatura perdendo il 25 per 100; fornisce poi 34,75 di carbone, purchè sia distillato in vasi chiusi.

Però questo carbone è composto nel seguente modo:

Carbonio	71,198
Idrogeno	4,243
Ossigeno	24,204

ed abbruciando completamente lascia di

Ceneri	0,354
Perdita	0,001
	100,000

Studiando l'influenza delle piante nocevoli, Isidoro Pierre ha voluto conoscere qual sia la composizione chimica, in elementi organogeni, delle foglie di edera, e ne ottenne i seguenti risultati:

Foglie fresche d'edera.

Acqua	chil. 0,624
Materia secca	» 0,376
	1,000

ed in esse eravi azoto 6,6 per 1000.

Le stesse foglie essiccate a 200° lasciarono: azoto 17,5.

I ramoscelli verdi della stessa pianta contenevano

Acqua	690
Materia secca	310
nella quale azoto	4,2

Se si dovesse credere al Posselt, i semi di edera sarebbero composti:

1° di una sostanza analoga all'emulsina, e ricca di azoto,

2° di un poco di materia grassa,

3° di due acidi speciali,

4° di zucchero e pettina,

5° finalmente di sali.

La materia grassa si comporrebbe di oleina e di un corpo grasso solido che si saponifica con diffi-

Digitized by Google

coltà, è bianco e cristallino, solubile nell'alcole caldo, e fusibile a 30°.

Quest'acido si polverizza facilmente, e si fonde nelle mani, non che decompone i carbonati con effervescenza.

EDERICO ACIDO (*chim. gen.*).— Posselt lo estrasse dalle bacche dell'ellera (*hedera helix*). Per ottenerlo si trattano con etere, affine di sciogliere le materie grasse, si bolle con alcole il residuo del trattamento etereo; l'alcole s'impadronisce dell'acido ederico, che depone per concentrazione in globetti od in iscagliette delicate e scolorite, insolubili nell'acqua e nell'etere.

L'acido ederico è inodoro, e possiede in alto grado il sapore acre delle bacche dell'edera; scaldandolo a 100° perde 5,42 per 100 di acqua; e si scompone senza fondersi a più alta temperatura. In contatto dell'acido solforico piglia un bel colore di porpora.

Decompone i carbonati e ingenera dei sali gelatinosi, i quali per lo più sono insolubili nell'acqua e solubili nell'alcole.

L'*ederato di potassa* e quello *di ammoniaca* si sciolgono lievemente nell'acqua, ma si depongono coll'aspetto di un precipitato gelatinoso quando si lasciano a sè le soluzioni acquose.

L'*ederato d'argento* si scioglie nell'alcole bollente, d'onde si depone nel raffreddare in forma di cristalli bianchi.

All'analisi l'acido ederico fornì:

Carbonio	66,5
Idrogeno	9,5
Ossigeno	24,0
	100,0

ma non ne fu peranco stabilita la formola.

Nelle bacche dell'edera si contiene un altro acido, il quale fa ostacolo alla purificazione dell'acido ederico. È incristallizzabile; solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere; ingenera sali di color giallo e solubili; precipita i sali di piombo; riduce quelli di argento, e tinge di verde quelli di ferro. Sembra che appartenga alla classe dei tannini.

EDERINA (*chim. gen.*). — Sarebbe un alcaloide che Vandamme e Chevallier avrebbero estratto dai grani dell'edera; ma non si è certi della sua esistenza.

EDIFANE (*chim. miner.*). — Varietà assai notevole della mimetite, $3PbO,(AsPb)O^5+\frac{1}{3}PbCl$, esagonale, nella quale il fosfato piombico è quasi completamente sostituito dall'arseniato tribasico di calcio, pur rimanendo la stessa proporzione del cloruro di piombo che vi sta poligenicamente associato, funzionandovi come *elemento di cristallizzazione*.

Trovasi l'edifane a Longbau nel Wermland; analizzata da Kersten, ha dato le seguenti proporzioni:

Arseniato di piombo	60,10
Arseniato di calce	12,98
Fosfato di calce	15,51
Cloruro di piombo	10,29

Si può dire una *mimetite calcifera*. Somiglia molto a questo tipo di specie per i suoi generali caratteri. Durezza = 3,5...4; peso spec. 5,4...5,5. Al cannello svolge odore arsenicale e facilmente riducesi in globulo di piombo metallico. Dà le reazioni del cloro, ed è solubile nell'acido azotico.

EDINGTONITE (sin. *Antiedrite*) (*chim. miner.*). — Silicato idrato del gruppo delle apofilliti. È dimetrica, tetragonale, emiedrica. Colore bianco o grigiastro, polvere incolora, translucida od opaca; fragile. Durezza = 4...4,5; peso specifico 2,71. Al cannello svolge acqua e s'imbianca, opacandosi. Ad alto calore fonde in vetro incoloro.

Silice	36,98
Allumina	22,63
Barita	26,84
Acqua	12,46

con traccie di calce e di soda.

Trovasi nelle roccie trappiche di Kilpatrick-Hills, presso Glascow in Iscozia, insieme all'armotoma, essa pure zeolite baritifera. Si può anzi ottenere la formula della edingtonite aggiungendo semplicemente a quella della stessa armotoma due molecole di tipo pirossenico, ed una di tipo andalusite.

EFFERVESCENZA (*chim. gen.*). — È quel fenomeno che si osserva allorquando si svolge in piccole bolle e frequenti una materia gasosa da un corpo liquido o solido.

Dicesi che il marmo fa effervescenza quando si sprigiona l'acido carbonico in bollicine continue, più o meno ampie, per la decomposizione del carbonato calcare. Per la stessa ragione fa effervescenza la cenere pel carbonato di potassa che contiene. Le acque gasose ed i vini spumanti e la birra danno effervescenza, perchè perdono l'acido carbonico che contengono in più volumi sotto la pressione artificiale, allorchè sieno posti sotto la pressione atmosferica, ovvero allorchè soprassaturi del gas si dibattono con certa forza. Il mosto d'uva quando fermenta fa pure effervescenza; ed è per ciò che gli antichi chimici chiamavano indifferentemente effervescenza e fermentazione il fenomeno dello sviluppo gasoso, credendo che ogni qual volta avvenisse, fosse un indizio di fermentazione.

EFFLORESCENZA (*chim. gen.*). — È quel fenomeno per cui si vede che un corpo solido va coprendosi a poco a poco di un polviscolo, il quale per lo più è cristallino, ovvero per cui un corpo, cristal-

Digitiz oogle

lizzato o no, stando all'aria si suddivide in particelle più minute, e più o meno opache, in conseguenza di una mutazione a cui soggiace. Dicesi anche di quelle soluzioni, intorno a cui s'inalzano, arrampicandosi, cristallini minuti arborescenti od a ciuffi, della sostanza che tengono disciolta. Noi verremo esponendo i varii casi della efflorescenza.

1° Certi sali, quando sono esposti all'aria, si dice che cadono in efflorescenza, perchè i loro cristalli si risolvono in polvere più o meno minuta perdendo una parte dell'acqua di cristallizzazione. Tale è il carbonato neutro di soda e tali pure sono altri sali che posseggono una proprietà somigliante.

2° Si hanno casi di qualche altro sale, che stando all'aria umida cade in efflorescenza perchè assorbe umidità e passa ad un grado superiore d'idratazione.

Queste due maniere di efflorescenza sono connesse coll'equilibrio di dissociazione tra i sali e l'acqua loro combinata o combinabile, per cui si vegga in DISSOCIAZIONE (*chim. gen.*).

3° Succede l'efflorescenza alla superficie dei corpi porosi, allorquando contengono soluzioni saline nei loro pori, d'onde evaporando l'acqua, i sali cristallizzano ed appaiono alla superficie.

Similmente si ha un'efflorescenza bianca di glucoso al dissopra di certi frutti ricchissimi di materia zuccherina, come nel zibibbo secco dei paesi caldi e più ancora nei fichi secchi dell'Africa.

In tutti questi casi la soluzione del corpo cristallizzabile è condotta per capillarità alla superficie del corpo poroso, dove evaporando l'acqua passa in istato cristallino.

Altre volte i sali si formano fra taluno de' costituenti dei detti corpi. Se ne ha esempio nella cristallizzazione del nitro nelle cantine o dai muri umidi, ovvero nelle terre delle nitriere; così dell'allume negli schisti alluminiferi; così del protosolfato di ferro al dissopra delle piriti.

4° Chiamansi pure efflorescenti certi vetri, i quali stando all'aria umida perdono la loro limpidità alla superficie, si coprono di uno strato sottile iridescente, che si stacca spesse volte in iscagliette o pagliuole. Ciò deriverebbe dall'azione del vapore atmosferico e dall'acido carbonico, i quali sottraendone soda ed acido silicico ne disgregano la superficie e vi fanno apparire una materia polverosa.

5° Il vocabolo efflorescenza si usa per significare il modo con cui s'arrampicano alle pareti dei recipienti o dei feltri i cristalli dendritici dei sali, le cui soluzioni si mettono lentamente a svaporare, o feltrano lentamente per carta. I cristallini del sale arrampicandosi arrivano all'orlo del recipiente o del feltro, ne attirano per capillarità la parte ancor liquida fino a farla gemere al di fuori dell'orlo, e frattanto la trama cristallina si estende fino alle pareti esterne e fa disperdere una porzione del liquido. Di tale maniera di efflorescenza forniscono facili esempi il sale ammoniaco ed altri sali ammoniacali, non che il prussiato giallo di potassa.

6° Efflorescenza è pur anco della calce o della barita, le quali, esposte all'aria libera od in atmosfera umida e chiusa, si gonfiano e cadono in sottile polviscolo d'idrato calcico o baritico, se entro spazio in cui l'aria non penetri o si trovi solo vapore acquoso, o di un misto d'idrato e carbonato, se all'aria libera.

7° Eziandio per mutamenti isomerici avvengono efflorescenze, come dall'acido arsenioso trasparente, il quale col tempo si rende opaco, e diventa meno coerente ed alquanto polveroso alla superficie. Pel detto cambiamento l'acido arsenioso passa da uno stato cristallino all'altro.

EHREMBERGITE (*chim. miner.*). — Silicato idratato di allumina, appartenente al gruppo delle terre bolari, insieme alla cimolite, alla terra lemnia, alla stragite, ecc. Si trova in venuzze o filoncelli, di color roseo, o rossastro, opachi, friabili, o di aspetto gelatinoso se di recente messi allo scoperto, nella trachite di Steinchen nel Siebengebirge.

I. Analisi di Bischof; II. Analisi di Schnabel.

	I.	II.
SiO^2	64,54	56,77
Al^2O^3	6,04	15,77
Fe^2O^3	4,56	1,65
MnO	4,61	0,86
MgO	0,41	1,30
CaO	3,96	2,76
NaO	8,11	3,78
H^2O	7,77	17,11

EKEBERGITE (sin. *Sodaite*, *Passauite*, *Porcellanite*, ecc.) (*chim. miner.*). — Silicato molto affine alla wernerite. Ne riproduce il modo di sfaldatura, la cristallizzazione dimetrica ed il tipo di composizione. Durezza $=5,5...6$; peso spec. 2,74. Colore biancastro o grigio, ovvero rossiccio o azzurrognolo chiaro. Translucida. Al cannello fonde, rigonfiandosi, in vetro bolloso. Si decompone incompletamente nell'acido muriatico.

I. *Varietà di Hessellkulla*, analisi di Wolf. II. *Varietà di Pargas*, analisi di Hartwall. III. *Varietà di Arendal*, analisi di Damour. IV. *Varietà di Passau* (Passauite), analisi di Fuchs.

	I.	II.	III.	IV.
Silice	49,26	49,42	50,30	49,30
Allumina	26,40	25,41	25,08	27,90
Peross. di ferro	0,54	1,40	—	—
Magnesia	—	0,68	—	—
Calce	14,44	15,59	14,08	14,42
Soda	6,14	6,05	5,98	5,46
Potassa	0,65	—	1,01	—
Acqua	0,69	1,45	3,25	0,90
	98,12	100,00	99,70	97,98

Digitized by Google

Si trova in varie località, fra le quali principalissime: Malsyo in Isvezia, Arendal in Norvegia, Gouverneur nel Connecticut, Appenzel, pr. Passau, in Baviera.

EKMANNITE (*chim. miner.*). — Clorite foliacea, di color verde cupo, variabile, talvolta quasi nero. Scaldata, svolge acqua, annerisce, e dopo ignizione diviene fortemente magnetica. Sciogliesi nell'acido cloridrico, deponendo silice. Seguono quattro analisi di Igelsström, praticate sopra quattro varietà tolte dallo stesso giacimento, che è una miniera di ferro magnetico a Grythyttan nella Svezia.

	I.	II.	III.	IV.
Silice	34,30	37,07	40,30	36,82
Allumina	traccie	5,85	5,08	3,63
Peross. di ferro .	4,97	—	3,60	—
Monoss. di ferro.	35,78	38,20	25,51	31,09
Monoss. di mang.	11,45		7,13	9,29
Magnesia	2,99	6,32	7,64	7,53
Calce.	—	2,73	—	traccie
Acqua	10,51	9,71	10,74	10,71
	100,00	99,88	100,00	99,07

ELAERINA (*chim. gen.*). — Chevreul diede questo nome alla parte più fusibile delle materie grasse dell'untume della lana di pecora. Si saponifica e fornisce l'*acido elaerico*. Non furono peranco studiati con accuratezza questi due corpi.

ELAIDICO ACIDO, $C^{18}H^{34}O^2$ (*chim. gen.*). — È una modificazione isomerica dell'acido oleico, che prende nascimento dall'azione dell'acido nitroso sul secondo. Fu scoperto da Boudet, e studiato posteriormente da Laurent, Meyer e Burg. Si prepara facendo passare per qualche minuto soltanto una corrente di acido nitroso nell'acido oleico purificato e mantenuto freddo, avendo cura che l'acido nitroso non si trovi in eccedenza. L'acido oleico di liquido diventa solido, scorso un certo tempo; si ripiglia con acqua bollente per togliere gli acidi nitroso e nitrico di cui è impregnato; si scioglie nel proprio peso di alcole e si lascia la soluzione in quiete; se ne depongono tavolette perlacee e bianche di acido elaidico puro. Dal liquido d'onde si deposero i cristalli se ne ottiene una nuova quantità.

Si può preparare eziandio solidificando l'olio di olivo col nitrato mercuroso, saponificando poi il gliceride che se ne forma, ossia l'elaidina, e decomponendo il sapone con acido minerale; ma è un processo da non preferire al precedente.

Con maggiore sollecitudine si può preparare prendendo dell'oleato di barita, stemperandolo nell'acqua ed aggiungendovi dell'acido nitrico fumante, carico di vapori nitrosi, in quantità bastevole, e non di più, per saturare la barita. L'acido oleico si converte in elaidico, si raccoglie alla superficie del liquido, da cui dev'essere separato per indi farlo cristallizzare nell'alcole, dopo di averlo spremuto fra carta bibula, affine di assorbire quella parte di acido oleico che non fosse trasformato.

Noi ignoriamo ancora per quale ragione l'acido nitroso in piccola quantità valga ad operare la trasformazione isomerica dell'acido oleico; taluno opina che agisca profondamente sopra una porzione piccolissima dell'acido grasso, in modo da eccitare un disequilibrio molecolare che produce effetto sulla massa intera. Ciò verrebbe confermato dall'osservazione di Gottlieb, di Pelouze e Boudet, i quali trovarono che nella reazione s'ingenera qualche traccia d'ammoniaca e di un corpo oleoso neutro.

L'acido elaidico è solido alla temperatura ordinaria, bianco, cristallizzabile in laminette perlacee, fusibile tra 44 a 45°. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e meno nell'etere, e le sue soluzioni posseggono una reazione acida. Tenendolo fuso all'aria, a temperatura di 65° e per lungo tempo, assorbe dell'ossigeno con lentezza, ma più rapidamente che non faccia l'acido oleico; ne acquista un odore sgradevole di rancido, diventa liquido e non può essere solidificato di nuovo dall'acido nitroso. In apparecchio distillatorio passa per buona parte senza essere alterato. Scaldandolo colla potassa fusa si scinde, come fa l'acido oleico, in acetato e palmitato di potassa con isprigionamento d'idrogeno, conforme all'equazione:

$$\underbrace{C^{18}H^{34}O^2}_{\text{acido elaidico}} + 2HKO = \underbrace{C^2H^3KO^2}_{\text{acetato di potassa}} + \underbrace{C^{16}H^{31}KO^2}_{\text{palmitato di potassa.}} + H^2$$

A somiglianza dell'acido oleico, si combina direttamente col bromo senza che ne avvenga formazione di acido bromidrico, e ne ingenera l'*acido dibromoelaidico* $C^{18}H^{34}Br^2O^2$, il quale ha l'aspetto di una massa cristallina e bianca, fusibile a 27°, e solubile nell'alcole e nell'etere; da esso può essere rigenerato l'acido elaidico mediante l'amalgama di sodio. Produce colla barita un sale gommoso, la cui formola è $(C^{18}H^{33}Br^2O^2)^2\overset{\prime\prime}{Ba}$.

Elaidati. — Sono monoatomici ed isomerici cogli oleati. Tutti gli elaidati neutri sono insolubili nell'acqua, e si sciolgono soltanto quelli che sono a base di alcali e con eccedenza della base, i quali l'acqua decompone, precipitandone elaidati acidi.

Elaidato di ammoniaca. — Cristallizza in isquamette, ed è alquanto solubile nell'etere.

Elaidato di potassa. — Cristallizza in isquamette come fa quello di ammoniaca.

Elaidato di soda. — Cristallizza in foglietto larghe e splendenti dalla soluzione alcolica; la detta soluzione, quando è diluita con acqua, depone un sale acido cristallizzato in prismetti.

Digitized by Google

Elaidato di piombo. — È un precipitato bianco; quello di barita gli somiglia.

Elaidato d'argento, $C^{18}H^{33}AgO^2$. — È un precipitato bianco, solubile lievemente nell'acqua, nell'etere, nell'alcole quando fu seccato, facilmente solubile quando sia precipitato di recente. Si scioglie con agevolezza nell'ammoniaca liquida e calda, d'onde si depone per la maggior parte, durante il raffreddamento, in cristallini prismatici.

Elaidato di metile, $C^{18}H^{33}O^2,CH^3$. — Si prepara come quello di etile, ed è un composto oleoso, della densità di 0,872 a 18°.

Elaidato di etile, $C^{18}H^{33}O^2,C^2H^5$. — Si prepara facendo una soluzione alcolica di due parti di acido elaidico in quattro parti di alcole, a cui s'aggiunge una parte di acido solforico, e bollendo in apparecchio distillatorio per più ore, coll'avvertenza di riversare nella storta il liquido distillato. Si può ottenere eziandio saturando di gas acido cloridrico una soluzione alcolica di acido elaidico.

È un liquido oleoso e scolorito, senza odore a freddo, della densità di 0,869 a 18°, insolubile nell'acqua, solubile per $^1/_8$ di volume nell'alcole, solubile in qualsivoglia proporzione nell'etere. Bolle un tantino al dissopra di 310°, distillando senza alterazione, come fu osservato da Laurent; decomponendosi, come afferma il Meyer. Gli alcali in soluzione lo saponificano con facilità.

ELAIDINA (*chim. gen.*). — È un isomero dell'oleina. Si produce pel contatto dell'acido nitroso o dell'acido nitrico comune in reazione sul mercurio metallico, o dell'acido nitrico fumante e rosso, purchè in questo caso l'azione non ecceda. L'oleina di liquida si fa solida. Tale trasformazione fu scoperta da Poutet di Marsiglia sperimentando sugli olii.

L'olio di olivo trattato con uno dei reagenti nominati diventa solido a termine di qualche tempo, e più è puro più la trasformazione succede sollecitamente (*vedi* Olii grassi, *ed* Oliva [olio di]).

L'elaidina così ottenuta è impura, contenendo margarina ed un prodotto oleoso che ingiallisce in contatto della potassa.

Meyer, per averla scevra di materie eterogenee, almeno fino ad un certo punto, la fece sciogliere nell'etere, e tenne la soluzione eterea nel ghiaccio in fusione, finchè si formasse deposito di materia solida; indi decantò la porzione liquida, lavò con etere la parte solidificata e svaporò il liquido etereo. Conseguita per tal modo, si assomiglia, nell'aspetto, grandemente alla stearina. È fusibile a 32°, quasi insolubile nell'alcole, solubilissima nell'etere. Gli alcali la saponificano con formazione di elaidato alcalino e separazione di glicerina. Sottoposta a distillazione secca fornisce acroleina, acido elaidico e idrocarburi volatili.

La *pomata ossigenata* e la *pomata citrina* delle farmacie contengono elaidina impura.

Meyer, avendola sottoposta all'analisi, ne ebbe 77,03 di carbonio e 12,00 d'idrogeno, d'onde calcolò la formola

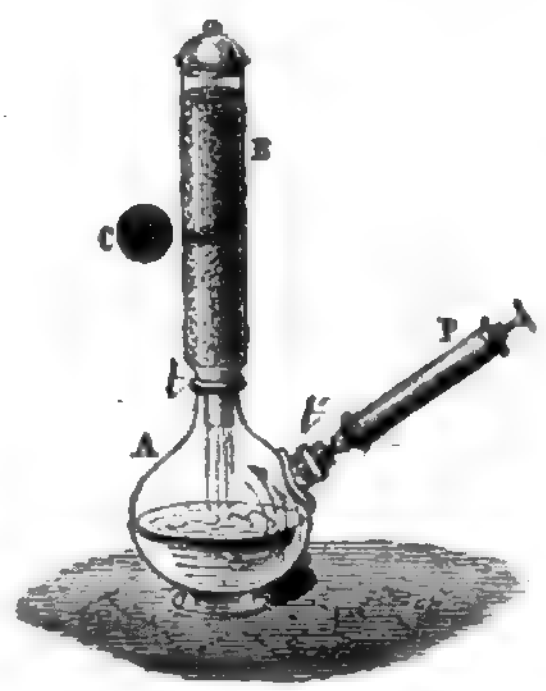
$$\underbrace{C^{57}H^{104}O^6}_{\text{elaidina}} = \underbrace{3C^{18}H^{34}O^2}_{\text{ac. elaidico}} + \underbrace{C^3H^8O^3}_{\text{glicerina.}} - 3H^2O$$

ELAIOMETRO (*chim. tecn.*). — Apparecchio molto semplice, che fu immaginato da Berjot, col mezzo del quale, e con facili manipolazioni, si può determinare in breve tempo quale sia la quantità di olio fisso e di materia grassa contenuta nei semi oleiferi.

Occorre un piccolo mulino, somigliante a quelli da caffè, con cui si macina il grano da sottoporre all'assaggio; la polvere deve riuscire della grossezza, all'incirca, del caffè macinato dopo l'abbrustolimento.

L'apparecchio consta di un recipiente di vetro A, che ha un collo breve e largo, smerigliato nell'in-

Fig. 183.



terno, ed una tubulatura laterale, larga e smerigliata.

Vi s'innesta un recipiente cilindrico B, ugualmente di vetro, e che finisce nel basso in un collo alquanto conico, smerigliato al di fuori per aggiustarlo a perfetta tenuta nella gola del recipiente A. Si fa discendere fino al collo del cilindro un turacciolo di sovero, portato da una verghetta metallica, affine di poterlo premere nel collo e sollevarlo, per regolare lo scolo del liquido. Alla verghetta metallica è infitto un diaframma C, tutto pertugiato, e pure di metallo. Si hanno ancora altri due diaframmi, mobili e pertugiati come il precedente, ed occorrono due rotelle di feltro, ciascuna delle quali si colloca sopra uno dei due diaframmi mobili, da cui furono disegnate separatamente nella figura acciò si possano meglio vedere.

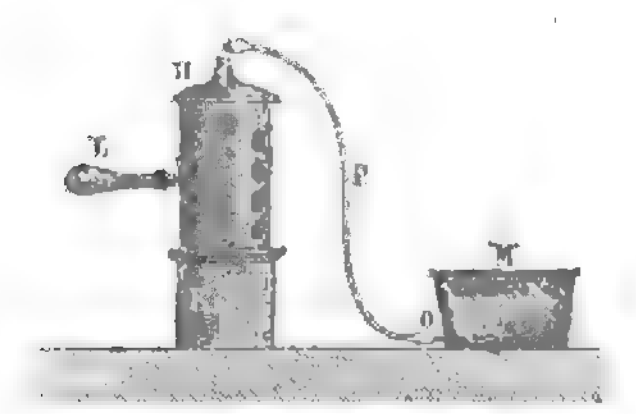
Una piccola tromba aspirante P di ottone va connessa, col mezzo di buon turacciolo di gomma elastica, alla tubulatura t' del recipiente A; con essa si

Digitized by Google

opera il vuoto, quando si vuole che il liquido onde s'impregnano i semi pestati scoli abbasso e si raccolga nel recipiente.

Oltre a questo apparecchio, che è di spostamento, devesi avere una caldaietta di rame H (fig. 184), a coperchio saldato, e sul coperchio un collo o gola per versarvi l'acqua e per isfogo del vapore: si scalda col mezzo di una lampada ad alcole, sotto cui è una coppa a canale circolare, e che si copre con un cilindro di lamiera di ottone J, con ampii fori tondi all'intorno, difesi da reticella metallica. Si fa posare colla base sul canale circolare della coppa, in modo che la fiamma vi rimanga chiusa. Sostiene coll'orlo di sopra la caldaietta, che vi si appoggia col rilievo del coperchio, e n'emerge con questo, formando tale serratura, che la fiamma non possa spicciarne fuori da veruna parte. La lampada e il cilindro metallico compongono il fornello di scaldamento, da cui riceve

Fig. 184.



il calore e bolle l'acqua della caldaietta: posano insieme sopra un cilindro inferiore e metallico, che fa l'ufficio di basamento.

Per sollevare e togliere il cilindro e la caldaia ad una volta giova il manico L, che è di legno.

M è un bacino di rame stagnato, che s'intromette nel bagno maria N, lasciando un intraspazio nel quale entra il vapore che parte dal collo della caldaietta, ed entra per O, col mezzo del budello di gomma elastica P.

Conosciuto l'apparecchio in tutti i suoi particolari, diremo ora in qual maniera si debba mettere in opera, allorchè si tratta di eseguire un assaggio. Si pesano 100 gr. del seme oleifero e si riducono in farina col mezzo del mulinetto; si tolgono dalla verghetta i due diaframmi mobili colle rotelle di feltro; si versa metà della farina sul diaframma fisso, e vi si fa scendere sopra il primo diaframma mobile colla rotella, indi si versa l'altra metà e si copre col secondo diaframma mobile e la sua rotella. Ciò disposto, vi si aggiunge tanto di solfuro di carbonio, da averne inzuppata la massa intera regolarmente, e, trascorsi alcuni minuti, si opera il vuoto mediante la tromba aspirante. La pressione atmosferica gravando sulla materia ne spreme il solfuro di carbonio, che scende nel recipiente A, seco portando disciolto l'olio grasso di cui s'impadronì. Si affonde una nuova porzione di solfuro di carbonio, si ripete il giuoco della tromba per riottenere il vuoto, e si replica l'operazione fino a che il liquido stilla a basso scolorito interamente.

Per accertarsi meglio che la farina fu esausta dell'olio contenuto, si cava fuori il cilindro di vetro B dal collo del vaso A, e si fanno cadere alcune gocciole del solfuro di carbonio su carta; se ne succede l'evaporazione senza che vi rimanga macchia, è segno che il liquido non porta più seco materia grassa. Se per avventura si avesse macchia, l'esaurimento non sarebbe compiuto, ed in allora si dovrebbe rimettere il cilindro di vetro a posto, e trattare la farina oleifera per una o due volte con nuovo solfuro di carbonio, fino ad essere certi che sia spoglia del tutto dell'olio contenuto.

Berjot ebbe a certificarsi che bastano da 400 a 450 grammi del solfuro di carbonio pel totale esaurimento di 100 gr. di qualsivoglia seme oleifero macinato, qualora faccia d'uopo di procedere con sollecitudine; se poi si avesse tempo di lasciare la materia in macerazione per un'ora e mezzo o due, in allora non ne occorrono che da 250 a 300 gr. In cambio del solfuro di carbonio si potrebbe adoperare etere, benzina o cloroformio; ma il primo è da preferire, pel suo costo minore e per la rapidità colla quale agisce.

Quando si abbia ottenuta tutta la materia oleosa o grassa, sciolta nel liquido volatile, si passa all'altra operazione di ricuperarla da sola, affine di pesarla, e determinare in che proporzione stava nel seme di cui si è fatto l'assaggio. Si versa acqua nella caldaietta, ed acqua pure nel piattello a canaletto circolare, nel cui mezzo posa la lampada; si mette la caldaietta nel cilindro J, e con questo si copre la lampada in modo che posi immerso coll'orlo inferiore nell'acqua del canaletto circolare; si congiunge l'evaporatorio colla caldaietta, aggiustando i due estremi del budello di gomma elastica P tanto nel collo della caldaietta, quanto nel tubo che ha capo nell'intraspazio del bagno maria N, si accende la lampada ad alcole, si versa il solfuro di carbonio nella bacinetta di evaporazione, operando o sotto camino di buon tirante, o nell'aria libera. La lampada, insieme col cilindro J, deve essere sostenuta dal cilindro sottoposto K, affinchè possa una corrente continua d'aria giungere fino alla fiamma e mantenerla sempre accesa.

L'acqua che fu versata nel canaletto circolare reca il suo giovamento, in quanto che mantiene raffreddato l'alcole della lampada, ed impedendone il troppo riscaldamento, ne impedisce anche il vaporare pel lucignolo e il soverchio accrescere della fiamma;

Digitized by Google

inoltre fa da chiusura idraulica tra l'orlo inferiore del cilindro J e la base della lampada.

Il liquido versato nella bacinetta M si viene scaldando per opera del vapore, che scaturisce dalla caldaietta ed entra nell'intraspazio del bagno maria. Il suo evaporare dura da 20 a 25 minuti, e si conosce che tutto il solfuro di carbonio si dissipò dalla mancanza di odore del residuo oleoso fisso. Tuttavolta, per essere ben certi che non ne rimane, si toglie la caldaietta dal cilindro J, e vi si colloca in cambio la bacinetta, lasciando che l'olio si scaldi sulla fiamma della lampada, finchè non dia più segno di svolgere bolle gasose. Ciò eseguito, si spegne la lampada, si lascia raffreddare la bacinetta (di cui è nota la tara), indi si pesa. Il soprappiù di peso dalla tara della bacinetta indica la quantità di olio grasso che fu estratto dal seme e che perciò vi era contenuto.

Un'avvertenza indispensabile per l'operatore è quella di non portare qualche corpo acceso, come candela od altro, vicino al tavolo su cui si tiene l'apparecchio, mentre il solfuro di carbonio evapora; poichè il suo vapore è infiammabilissimo, potrebbe pigliar fuoco e così mandare a male il risultato dell'assaggio. È per tale motivo che il cilindro J va munito di reticella metallica ne' suoi fori, dacchè, come è noto, le reti metalliche fitte impediscono il comunicarsi dell'infiammazione della fiamma interna ai vapori o gas combustibili che sono al di fuori.

Per controprova dell'assaggio eseguito si può estrarre la farina esausta dal cilindro di vetro, lasciarla all'aria finchè tutto il solfuro di carbonio, del quale è per anco impregnata, si disperda, poscia pesarla per vedere quanto abbia diminuito di peso durante l'esaurimento.

Col mezzo dell'elaiometro, Berjot eseguì l'assaggio oleometrico di molti semi, e ne ottenne i risultati seguenti, nei quali tenne conto anche dell'acqua in essi contenuta, seccandoli a 100°, fino a che non diminuissero più di peso.

Nome del seme oleifero	Quantità di acqua trovatavi	Quantità di olio
Colza comune	7,0	45
» di Neubourg	3,5	44
» comune dell'Havre	4,0	44
» comune di Neubourg	3,5	43
» comune di Lisieux	5,5	43
» piccolo del Nord, Caen, Tilly-la-Campagne	8,0	42
Colza comune di Pontrieux	10,0	40
» rosso di Bombay	1,5	40
» bianco dell'India	3,5	40
Seme di lino	7,0	34
Papavero bianco	4,0	46
Arachide	4,0	28
Melone di acqua del Senegal	4,0	36
Papavero rosso del Nord	4,0	50
Senape campestre (*sinapis arvensis*)	6,0	da 15 a 45
Senape bianca	6,0	30
Senape nera	8,0	29
Camelina	7,0	35
Grano di Odessa	4,0	21
Sesamo	0,0	53
Semi di zucca	4,0	36
Noce di palma	4,0	46
Nigro dell'India	4,0	40
Rubetto	4,0	44
Colza a fiore bianco di Siberia	7,0	40
Semi di susino salvatico	0,0	16
Semi di uva spina	0,0	26
Semi di pomi	0,0	25
Semi di frine	3,0	24
Noci di coulonconnet mondate	0,0	67
Girasole grande	0,0	15
Ravizzone	4,0	22
Noce di acaiù (mandorla)	0,0	40
» (pericarpio)	0,0	42
Mandorle di ciliegie	0,0	42
Semi d'arancio dolce	0,0	40
Semi di coloquintide	0,0	16

ELAIOPACOMETRO (*chim. tecn.*). — Strumento che fu immaginato da Vogel per misurare il grado di fluidità degli olii fissi che si usano nelle lampade.

Fu osservato che un olio tanto meglio è assorbito dal lucignolo per via di capillarità, quanto maggiore è la sua fluidezza, e secondo il maggiore assorbimento rende anche più bella la fiamma nell'ardere. Ne consegue che spesse volte in commercio giova di conoscere quanto sia fluido un olio, perchè non solo è un segno della sua maggior purezza, ma ben anco si apprezza di più rispetto all'adoperarlo come materia per l'illuminazione.

Schubler ed Ure proposero a tal uopo un imbuto, col collo affilato al suo estremo, ed avente una data grandezza di foro nell'affilatura, ed una data altezza, fino a cui versare l'olio entro l'imbuto. Con questo mezzo si riesce a determinare comparativamente la fluidità degli olii in modo approssimativo soltanto, onde non può essere bastante per una cognizione più esatta della loro fluidità.

Coll'elaiopacometro invece si conseguono risultati di maggiore precisione, perchè fu immaginato in modo da rimuovere i difetti che si ravvisarono nell'uso dell'imbuto.

Lo strumento consiste in una canna di vetro cali-

Digitized by Google

bra, del diametro di 4 centimetri, dell'altezza di 34 centimetri, e che si assottiglia nel basso a forma di cono, con un orifizio di scolo, avente 3 millimetri e mezzo di diametro. L'interno della porzione conica dev'essere smerigliato per poterla chiudere esattamente con uno specillo di vetro, esso pure di forma conica nel fondo, ed ivi lavorato a smeriglio. La canna è graduata in centimetri cubi; si tiene chiusa tenendo abbassato lo specillo, e si apre a volontà coll'inalzarlo.

Quando si vuol procedere all'assaggio di un olio, si empie lo strumento, si tiene in mano un orologio a minuti secondi, dei quali si contano *trenta* dal punto in cui si tira in alto lo specillo all'altro punto in cui si abbassa per sospendere lo scolare dell'olio. Dalla quantità che n'è uscita nel detto spazio di tempo si argomenta alla fluidezza dell'olio sperimentato. È necessario che si acquisti una certa pratica nell'operazione per aprire nell'atto preciso in cui l'indice segna uno dei secondi nel quadrante, e chiudere non appena arriva al trentesimo minuto susseguente al primo segnato; ed è pure necessario che la graduazione dello strumento sia fatta con molta esattezza, ed i gradi appaiano ben visibili, perchè si abbiano a leggere precisamente. La scala di graduazione suol essere staccata dallo strumento, appostavi per di dietro, affissa sopra sostegno per cui si può muovere a corsoio, affine di poterla far salire o discendere all'occorrenza.

A termine di confronto per misurare la fluidezza degli olii si prende quella dell'acqua distillata, e lo strumento dev'essere fatto e graduato in maniera che in trenta minuti ne scolino 264 centimetri cubi a temperatura ordinaria. Esperimentato di confronto l'olio di colza raffinato, ne uscirono 144 centim. c. nel detto tempo, mentre dello stesso olio grezzo non ne uscirono che 122 centim. c. Per conseguenza, facendo uguale a 100 la fluidezza dell'acqua, quella dell'olio di colza depurato torna = 52, e quella dell'olio grezzo = 44.

È manifesto quanta differenza corre tra un olio puro ed un olio non purificato, per cui lo strumento può giovare fino ad un certo punto anche a riconoscere il grado di depurazione.

ELASMOSE (sin. *Nagyagite*, *Oro grigio lamellare*, *Tellurio foliaceo*, ecc.) (*chim. miner.*). — Interessante e raro minerale di oro, tellurio, piombo, solfo, ecc., che si trova quasi unicamente a Nagyag ed Offenbanya, in Transilvania. Cristallizza nel sistema tetragonale, e si presenta d'ordinario in lamelle o foglietto cristalline, in piccole masse, ecc., con rodonite, blenda ed oro nativo. È fusibile. Sul carbone si riduce in un globulo malleabile, grigio, che lascia un bottone d'oro. Dà sublimati di acido antimonioso, e di antimoniati e tellurati. Solubile nell'acqua regia.

I. Analisi di Klaproth. II. Analisi di Folbert.

	I.	II.
Te	32,2	17.22
S	3,0	9,76
Pb	54.0	60,83
Au	9,0	5,84
Ag	0,5	—
Cu	1,3	—
Sb	—	3,69
	100,0	97,34

ELASTICO TESSUTO, ELASTINA (*chim. gen.*). — Si dà il nome di tessuto elastico al complesso più o meno strettamente unito delle fibre elementari, fornite di certi caratteri fisici, fra i quali predomina l'elasticità. Sono distribuite talvolta ampiamente nell'organismo animale, sebbene non mai indipendentemente dagli altri elementi istologici. Si riscontrano per lo più inframmiste colle fibre del tessuto connettivo, e di frequente ancora colle fibre muscolari piane. Si riscontrano nei legamenti elastici gialli, come nei *ligamenta flava* della colonna vertebrale, delle corde vocali inferiori, nel *ligamentum nuchæ* o legamenti del collo dei mammali, nei legamenti elastici degli artigli dell'aquila e nel legamento connettivo delle bivalvi.

Ampii gruppi di fibre elastiche contenute in guaine membranose si hanno nella *fascia lata* e nella membrana media delle arterie e delle vene.

Piccoli cumuli si riscontrano in altre parti, come sarebbe nel corio, sotto la membrana mucosa, più specialmente nella faringe, nel piloro, nell'intestino cieco, ecc.

Il loro diametro differisce notevolmente nelle diverse parti; a cagione di esempio, nelle membrane sierose sono di tale sottigliezza da riuscire incommensurabili, mentre nel legamento del collo di alcuni animali hanno il diametro di 0,004'', e nella membrana delle arterie appaiono un tantino più larghe.

La sostanza da cui sono formate fu detta *elastina*, e si ottiene facendo bollire successivamente il tessuto elastico con alcole e poi con etere, che ne tolgono le materie grasse; con acqua a 100° per 24 ore; con acqua a 120° per un'ora, che ne tolgono i tessuti gelatinizzabili. Si bolle il residuo con acido acetico concentrato; si lava con acqua; si bolle con soda diluita; si lava di nuovo con acido acetico, anche con acqua, ed in ultimo si digerisce con acido cloridrico, di media concentrazione, a freddo, dopo che finalmente si lava con acqua. Rimane dopo la disseccazione in forma di una materia dura, fragile, giallognola, che si gonfia nell'acqua, nell'ammoniaca diluita, e nell'acido acetico, riprendendo l'apparenza di tessuto elastico fresco.

Digitized by Google

È insolubile nell'acqua, e pur anco quando sia scaldata a 120°, o bollita per più giorni; nella qual cosa differisce dal vero tessuto connettivo, che si trasforma in gelatina. È similmente insolubile nell'alcole, nell'acido acetico e nell'etere. Trattata colla potassa caustica in soluzione concentrata, vi si discioglie in bruno; tale soluzione quando è neutralizzata coll'acido solforico non si rappiglia in massa gelatinosa per evaporazione, e non è precipitata da verun acido, fatta eccezione dell'acido tannico.

Resiste all'acido cloridrico concentrato e freddo ed agli alcali caustici diluiti e caldi; si scioglie nell'acido solforico concentrato e freddo e nell'acido nitrico concentrato; la soluzione solforica è di un rosso bruno e non precipita quando si neutralizza.

Nell'acido nitrico l'elastina si gonfia dapprima, ingiallisce, e poi a poco a poco forma una soluzione mucilaginosa, che l'ammoniaca colora di un rosso arancione. Bollendola coll'acido solforico diluito ingenera leucina, senza indizii di ticosina.

Dalle analisi di Tilanus e di W. Müller si ebbero i dati seguenti:

	Tilanus		W. Müller			
Carbonio	54,90	55,65	55,47	55,72	55,55	55,09
Idrogeno	7,25	7,41	7,54	7,67	7,11	7,33
Azoto	17,52	17,74	16,09	15,71	16,52	16,43
Ossigeno	20,33	19,20	20,90	20,90	20,82	21,15
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

ELATERINA (*chim. gen.*). — Il cocomero selvatico o purgativo (*momordica elaterium*) fornisce un estratto detto *elaterio*, che si ottiene nel modo seguente:

Si taglia in fette il cocomero selvatico, si spaccano le fette a strizzarne il sugo, che si passa per setaccio fitto, si pone a svaporare, si decanta la porzione liquida, e si secca a blando calore il residuo feculento e verde-pallido, di cui consta l'elaterio. Si esaurisce con alcole assoluto e bollente l'estratto, finchè non si vede più a colorare, si riduce a metà volume per evaporazione e si precipita con acqua. Si lava con etere il precipitato, indi si fa sciogliere e cristallizzare più volte nell'alcole assoluto e bollente: il prodotto cristallizzato è l'elaterina.

Sterbing la preparò con maggiore agevolezza, esaurendo con alcole bollente l'elaterio, concentrando la tintura finchè incomincia ad intorbidare, ed in allora aggiungendovi una soluzione bollente di potassa. L'elaterina cristallizza per raffreddamento. Se ne ottiene da 15 a 16 per 100 del peso dell'elaterio.

L'elaterina cristallizza in tavole esagonali incolore e splendenti. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere, solubilissima nell'alcole, e neutra ai reattivi colorati. Scaldandola fino a 200° si fonde senza che più cristallizzi nel rassodare. È insolubile negli alcali e negli acidi diluiti. L'acido solforico concentrato la scioglie colorandosi di rosso; l'acido nitrico fumante la scioglie, e l'acqua ne la riprecipita inalterata.

È un purgativo violento, ed agisce in dose di 3 a 6 milligrammi.

ELATERITE (sin. *Bitume elastico*, *Caoutchouc minerale*, ecc.) (*chim. miner.*). — Singolare sostanza bituminosa, bruna, molle ed elastica quasi come il vero caoutchouc; si rammollisce col calore, e si accende bruciando con fiamma vivace ma fuliginosa, e lascia per residuo ceneri silicee con ossidi di ferro. Ha odore di bitume. Si presenta in masse di forma irregolare e di volume variabile. Si trae dalle miniere metallifere di Odin nel Derbyshire, ove accompagna i cristalli di galena, di blenda, di fluorina, di calcite, ecc. A Montrelais, in Francia, sta nell'arenaria di una formazione carbonifera; a South-Bury, nel Massachusetts, è associata ad un giacimento di carbon fossile. Seguono quattro analisi di Johnston.

	I.	II.	III.	IV.
C. . .	85,474	84,385	83,671	86,177
H . .	13,283	12,576	12,535	12,423
	98,757	96,961	96,206	98,600

ELEFANTE (GRASSO DI) (*chim. gen.*). — Filhol e Joly esaminarono questo grasso e lo trovarono bianco, morbido, inodoro, fusibile a 28°, contenente 79 p. di materia grassa liquida e 21 p. di solida, la quale era poi formata di stearina e palmitina. La parte liquida si scioglieva facilmente nell'alcole, non si essiccava all'aria, nè si assodava trattandola coll'acido iponitrico.

ELEFANTE (URINA DI) (*chim. gen.*). — Brandes avendo esaminato l'urina dell'elefante, vi riscontrò acido ippurico ed urea, insieme con solfati alcalini e terrosi e carbonati. Vuolsi che il giallo d'India sia fatto coll'urina suddetta.

ELEMENTARI CORPI (*chim. gen.*). — Furono anche detti *corpi semplici*, *corpi indecomposti*, e sono

Digitized by Google

quelle specie chimiche, le quali, per quanto fossero provate coi più potenti mezzi di analisi, non si riuscì peranco a risolverle e ridurle in qualche forma più semplice della materia.

Nell'articolo ATOMICI PESI fu data la nota di essi, insieme colle cifre indicanti le rispettive proporzioni onde si sostituiscono a seconda della loro capacità combinativa, ed ivi si vede come il loro numero salga a 62; altri tre, fu annunziato, sarebbero stati scoperti, quali il *dianio*, il *norio* ed il *iargonio*, ma le accurate indagini posteriori posero in chiaro come per abbaglio si fosse creduto al loro trovamento, essendosi verificato che i pretesi nuovi elementi non erano altro che mescolanza di altri già noti.

L'analisi spettrale, pel cui mezzo venimmo in cognizione del *cesio*, del *rubidio* e del *tallio*, condurrà a svelarne qualche altro d'ignoto; tuttavolta è da presupporre che per quelli i quali concorrono a formare la crosta della terra non si riuscirà a grandi risultati.

Quantunque si fosse presunto che tutte le sostanze elementari derivino da una sola, rappresentandone differenti stati di condensazione, e che la sostanza prima e l'elemento vero ed unico fosse l'idrogeno, o qualche altro principio materiale più sottile anche di esso; e sebbene si avesse sperato che, acquistando la scienza mezzi più potenti di azione, venisse a dimostrare con qualche fatto la verità di tale ipotesi; nondimeno ora si può affermare, a più giusta ragione, che non vi ha speranza di conseguire il maraviglioso effetto. Le investigazioni spettroscopiche fatte sull'astro solare, sulle altre stelle, sulle comete, ecc., non che le analisi degli aeroliti, condussero a riconoscere che i corpi celesti in generale sono formati di quei medesimi elementi, dei quali consta il nostro globo. Ora, se noi consideriamo che nel sole la materia si trova in uno stato di temperatura sterminatamente elevata, che in molte stelle dev'essere la stessa cosa, noi abbiamo già una prova evidente che i principii elementari scoperti dalla chimica resistono indecomposti al più gagliardo agente delle dissociazioni o risoluzioni delle sostanze composte; onde si deve arguire che se tanto grande è la loro resistenza, probabilmente la dimostrano perchè non sono decomponibili, nè trasformabili.

Le materie elementari le quali concorrono a formare per la massima parte la crosta del nostro pianeta sono l'*alluminio*, il *calcio*, il *carbonio*, il *cloro*, l'*idrogeno*, il *magnesio*, l'*ossigeno*, il *potassio*, il *silicio*, il *sodio* ed il *solfo*. Fra questi, soltanto l'ultimo fu conosciuto dagli antichi, poichè la scoperta degli altri appartiene ai tempi moderni.

Fra i metalli, quelli che abbondano di più sono il *ferro*, il *rame*, il *piombo*, a cui susseguono l'*oro*, l'*argento*, il *platino*, il *mercurio*, lo *zinco*, il *niccolo*, lo *stagno*, il *bismuto* e l'*antimonio*. Parte di essi furono noti nelle età più remote, e primamente il rame, poi lo stagno, l'oro, l'argento, indi il ferro e il piombo, tanto che le prime armi e i primi utensili furono di rame e di bronzo, e i primi ornamenti furono d'oro.

Certi principii elementari di scoperta moderna, quali il torio, il tantalo, il selenio, il tellurio, l'erbio, il rutenio, il cesio, il rubidio, non si riscontrano che in tenuissime quantità.

Comunemente si sogliono dividere gli elementi in due grandi classi, in quella dei *metalli* e nell'altra dei *metalloidi*, e per un certo tempo si credette che certi caratteri fisici e chimici fossero sufficienti per istabilire la detta divisione. Ai metalloidi si attribuiva un peso specifico minore di quello dell'acqua; la mancanza di lucentezza, sonorità, malleabilità e duttilità; l'incapacità di formare coll'ossigeno ossidi basici, e la tendenza opposta di ingenerare degli acidi: ai metalli i pesi specifici superiori più volte a quello dell'acqua, la splendidezza, sonorità, malleabilità e duttilità, e la preferenza a produrre degli ossidi basici nell'unirsi coll'ossigeno.

Al presente non si annette più importanza alla suddetta divisione, essendosi riconosciuto che parecchi di quei corpi, i quali posseggono le proprietà metalliche, non si possono separare dai così detti metalloidi. Per classificare adunque i principii elementari si preferisce ora di spartirli in classi a seconda delle loro somiglianze chimiche, e delle loro capacità atomiche o valenze e del loro isomorfismo.

In natura, nei minerali si riscontrano diversi corpi quasi sempre associati insieme nella composizione del minerale, uno di essi prevalendo, e l'altro in tenue proporzione; ciò succede dei corpi isomorfi. Pertanto arsenico ed antimonio, solfo, selenio e tellurio, ferro e manganese, potassio, sodio, ecc. si sogliono trovare associati, poichè avendo la proprietà di sostituirsi nel gruppo cristallino senza mutarne la forma, si comprende come qualche molecola di uno possa promiscuamente concorrere colle più copiose dell'altro a costruire l'edificio geometrico. Citeremo ad esempi dei corpi elementari isomorfi i seguenti gruppi:

1° gruppo: ossigeno, solfo, selenio, tellurio;
2° » cloro, sodio, bromo, fluoro;
3° » azoto, fosforo, arsenico, antimonio, bismuto;
4° » potassio, sodio, litio, cesio, rubidio;
5° » cerio, lantano, didimio;
6° » bario, stronzio, calcio;
7° » cadmio, zinco, magnesio;
8° » ferro, manganese, cromo;
9° » platino, palladio, rodio, iridio, rutenio, osmio;
10° » argento, piombo, ecc.

Molti dei corpi che somigliano per le proprietà

Digitized by Google

chimiche hanno poco diverso il peso atomico, come il ferro ed il manganese, il cerio ed il lantano, il platino e l'iridio, il rodio ed il rutenio. Altri corrispondono ad una differenza quasi uguale tra il rispettivo peso atomico confrontando i due gruppi, come cloro, iodio e bromo, che sono rappresentati da 35,5; 80,4; 127,0, posti in paragone con fosforo, arsenico ed antimonio, rappresentati da 31,75 e 120.

ELEMI (*chim. gen.*). — Sostanza resinosa, di cui si hanno diverse sorta in commercio. Comunemente l'elemi delle Indie occidentali, *elemi occidentale*, si vuole che sia prodotto dall'*iciba icicariba* Dec., che è l'*amarys elemifera* di L. L'elemi delle Indie orientali, ossia l'*elemi orientale*, che è più stimato e si riscontra più raramente, dicesi che derivi dall'*amarys ceylonica* o *balsamodendron ceylonicum* di Kunth. Stando al Landerer, l'elemi d'Africa, *elemi ægyptiacum* od *æthiopicum*, spesse volte si trova nei bazar di Smirne e di Costantinopoli: sarebbe importato dalla Nubia in Egitto, e forse prodotto dall'*eleagnus hortensis*.

L'elemi comune è in masse più o meno translucide, aventi un colore giallognolo o giallo-bruno, ed un lucicore untuoso quando è molle e in istato di freschezza, e nell'invecchiare va indurando. Piglia un bel pulito bruno allorquando si scalda e si strofina. Si usa principalmente come ingrediente delle vernici, ed in particolare per quelle ad essenza di trementina, allorchè se ne vuole impedire lo screpolamento.

La resina di elemi consta di una mescolanza di una resina acida ed amorfa, facilmente solubile nell'alcole freddo; di una resina indifferente e cristallizzabile, insolubile nell'alcole freddo e scarsamente solubile nell'alcole bollente; di un olio volatile in quantità variabile, e di alcune materie estranee, tra cui 2 o 3 per 100 di cenere.

La resina solubile nell'alcole freddo fu analizzata da Johnston, il quale vi trovò 78,7 per 100 di carbonio e 10,5 d'idrogeno, d'onde dedusse la formola $C^{20}H^{32}O^{2}$: l'elemi ne contiene circa i tre quinti.

Quando l'elemi fu esaurito coll'alcole freddo per separarne la resina acida e si tratta coll'alcole bollente e concentrato, si discioglie la resina cristallizzabile: la soluzione alcolica messa ad evaporare ne depone una quantità notevole, la quale dev'essere purificata con farla cristallizzare più volte dall'alcole. Purificata che sia è in massa cristallizzata confusamente, bianca, perfettamente solubile nell'alcole concentrato e bollente, e neutra alle carte reattive.

Enrico Rose e Johnston dall'analisi dedussero la formola $C^{40}H^{64}O$; Hess, invece, dalle sue analisi dedusse la formola corrispondente a $C^{20}H^{32}O$, la quale si approssima a quella della resina animé che fu esaminata da Laurent.

La soluzione alcolica di elemi non è precipitata dalla soluzione alcolica di potassa caustica, sibbene dall'acquosa; dall'ammoniaca è trasformata in una massa gelatinosa; non è precipitata dalle soluzioni alcoliche di acetato di piombo o di nitrato d'argento, e pur anco aggiungendovi a goccie ammoniaca liquida, se ne ha un lieve torbido e non un precipitato.

La resina d'elemi cristallizzata è decomposta ed incarbonita per distillazione secca, producendo dapprima una sostanza oleosa, acida, bruna, vischiosa, di odore aggradevole, e poscia una materia nera che sa odore spiacevole di bitume.

ELEMI (ESSENZA DI) (*chim. gen.*). — Quando si distilla l'elemi insieme con acqua, passa coll'idrolato un'essenza scolorita e trasparente, di odore gradevole, simile a quello della resina e di sapore debole. Il suo peso specifico è uguale a 0,852 a 24°, stando allo Stenhouse, e di 0,849 a 11°, stando al Deville. Stenhouse ne trovò il punto di bollitura a 166°, e Deville e 174°. La densità del suo vapore fu trovata $= 4,0$; l'indice di rifrazione $= 1,47$ a 14°; il potere rotatorio $= 90° 30'$.

L'essenza di elemi è insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcole e nell'etere. La sua formola corrisponde a quella del canfene $C^{10}H^{16}$. Si combina coll'acido cloridrico e ne forma due composti isomerici $C^{10}H^{16},HCl$; uno liquido e l'altro solido, otticamente inattivo. Coll'iodio, coll'acido nitrico, coll'acido solforico ed al calore l'essenza di elemi si comporta in maniera somigliante a quella di trementina.

I diversi autori ne riscontrarono in proporzioni differenti nell'elemi: Bonastre ne ritrasse 12 per 100; Deville da un buon campione ne ricavò oltre al 13 per 100; Stenhouse soltanto il 3,5 per 100.

ELENENE, $C^{19}H^{26}$ (*chim. gen.*). — Piglia nascimento dall'elenina per sottrazione degli elementi dell'acqua e dell'anidride carbonica:

$$\underbrace{C^{31}H^{28}O^{5}}_{\text{elenina}} = \underbrace{2CO^{2}}_{\text{anidr. carbonica}} + H^{2}O + \underbrace{C^{19}H^{26}}_{\text{elenene.}}$$

Si prepara distillando l'elenina coll'acido fosforico anidro: l'idrocarburo passa e si condensa in forma di un liquido oleoso, che si rettifica per averlo puro. Ha l'aspetto di un liquido gialliccio, più leggiero dell'acqua, e con lieve odore che somiglia a quello dell'acetone. Bolle fra 285 e 295°. Mescolato coll'acido solforico, e scaldata alquanto la mescolanza, dà origine ad un acido coniugato, il quale, quando è diluito con acqua, manifesta sapore amaro, scompone il carbonato di barita, e fornisce un sale baritico solubilissimo ed incristallizzabile.

È da avvertire che nella genesi dell'elenene dall'elenina fu supposto si svolgesse anidride carbonica, mentre in fatto tale svolgimento non fu osservato. Potrebb'essere che si formasse qualche prodotto secondario, in cui rimanessero fissi il carbonio e l'os-

Digitized by Google

sigeno che si presunse sprigionati in istato di acido carbonico.

ELENINA, $C^{21}H^{22}O^{5}$ (*chim. gen.*). — Sostanza cristallina che si estrae dalla radice dell'enula campana (*inula helenium*), primamente osservata da Geoffroy, che la denominò *canfora* od *essenza dell'enula*, poscia studiata più accuratamente da Dumas, ed in modo speciale da Gerhardt.

Per ottenerla si distilla la radice con acqua, o, meglio, con alcole di 80° centesimali; feltrando lo stillato bollente, che poi si mesce con quattro volumi di acqua fredda. S'intorbida, e trascorse 24 ore si vede l'elenina depostasi in lunghi prismi quadrilateri e scoloriti.

È insolubile nell'acqua; solubile nell'alcole e nell'etere. Si fonde a 72°, bolle verso 280°, decomponendosi nel tempo stesso più o meno, e spandendo odore di *patchouli* o *patsuli*.

Non è intaccata dalla potassa o dalla soda in soluzioni alcaline; scaldata colla calce potassiata, comincia a svolgere, verso i 250°, molto idrogeno ed ingenera una materia resinoide, incristallizzabile.

È sciolta a freddo dall'acido solforico concentrato che tinge di un bel rosso; poscia la soluzione si altera, annerisce e dà nascimento ad un acido coniugato. Assorbe l'acido cloridrico gasoso in abbondanza; si scioglie a freddo nell'acido nitrico, il quale, scaldando, la converte in *nitroelenina*.

Il cloro gasoso non l'intacca a freddo; coll'aiuto del calore comincia a reagire, svolge acido cloridrico, e forma un corpo resinoide, clorurato, che può aversi cristallizzato, ed è la *clorolenina*, cui taluno attribuisce la formola $C^{21}H^{24}Cl^{4}O^{5}$.

Distillata coll'acido fosforico anidro produce l'*elenene*.

ELEOCEROLITI (*farm.*). — Medicamenti di uso esterno, a cui si dà comunemente il nome di *pomate* e d'*unguenti*, ma che corrispondono ad una qualità speciale di essi, in quanto che essenzialmente si compongono di olio e di cera, e talvolta con spermaceti. Sono molti; spesse volte loro si mischiano liquidi, estratti, sali, polveri, ecc.

Siccome per un buon numero di essi occorre che siano bianchi, così nel prepararli fa d'uopo osservare certe condizioni, nè trascurare le precauzioni indispensabili per riuscire all'effetto.

Le regole generali da osservare per la loro preparazione sono: 1° di usare utensili nettissimi; 2° di prendere olio fresco e cera bianca e ben purgata; 3° di preferire l'olio di mandorle dolci o quello di olive fino.

Per la mischianza della parte solida (cera o spermaceti) colla liquida (olio) si procederà a blandissimo calore, e più sicuramente col bagno maria, perchè, qualora si spingesse più in alto la temperatura, le materie grasse patirebbero qualche alterazione e perderebbero della loro bianchezza. Ed anzi, acciò rimangano per più breve tempo sul fuoco, si usa di rompere la cera e lo spermaceti minuti, con che se ne agevola la fusione.

Avvenuta la liquefazione, si versa la materia in mortaio e si dimena col pestello di continuo, fino a che sia raffreddata, facendola ricadere nel fondo, di mano in mano che si apprende alle pareti; quando ciò non si avvertisse, le parti meno profonde si assoderebbero di più, e tornerebbe poi malagevole di ridividerle nuovamente e bene incorporarle nella massa.

Nel caso in cui si abbia da operare per quantità notevoli, converrà che il mortaio sia scaldato con acqua bollente prima di versarvi la materia liquefatta, acciò il raffreddare proceda lento, e la porzione che si attacca alle pareti non si assodi troppo presto, tanto da avere il tempo di staccarnela e farla ricadere nella massa. Quando si abbiano parecchi chilogrammi di eleocerolito da preparare, giova che in cambio del mortaio di marmo, per la mescolanza, si adoperi un bacino di metallo, come sarebbe ferro stagnato, e che l'operatore manuale possa con facilità muovere l'utensile con cui mantenere la massa in moto, e produrre la perfetta mescolanza degli ingredienti mentre si vanno raffreddando. Che il vaso sia di metallo più che di pietra o di legno, è utile per una ragione principale, cioè per la maggiore sicurezza di conservarsi intiepidito uniformemente, essendo il metallo buon conduttore del calore; ciò facendo, la materia indurisce meno facilmente sulle pareti, il raffreddamento succede più adagio e più equabile, e la pasta rimane più morbida e più omogenea.

Qualche farmacista pratica un altro modo di formare la pasta degli eleoceroliti: fonde l'olio colla cera o collo spermaceti, indi lascia tranquillamente raffreddare la materia; la starca poi con ispatola, e la fa battere in mortaio finchè siano scomparsi i grumi. È una maniera di operare male consigliata, dacchè la cera cristallizza quando non se ne sturbano le tendenze a cristallizzare col mezzo dell'agitazione non interrotta, e torna difficile di sfarinarla sì minutamente da non sentirne ruvidezza palpando la pasta untuosa fra le dita.

Se l'eleocerolito consta di olio e spermaceti, è opportuno di aggiungervi un decimo di cera, affinchè riesca della voluta morbidezza.

Volendo associargli polveri, sali, estratti, converrà aspettare che la pasta sia bene mescolata, aver le polveri ed i sali ridotti in particelle finissime, e gli estratti stemperati in un poco d'acqua; se debbansi incorporargli acque odorifere o medicate, si attenderà pure che la pasta sia rassodata, indi, sempre agitando, vi si mescerà il liquido a poco a poco, acciò l'incorporamento si faccia con maggiore age-

volezza ed uniformità. L'eleocerolito ne risulta più bianco, più morbido e più leggiero, per le bollicine di aria che insieme con quelle del liquido vi rimangono imprigionate nell'operare, come, a cagione di esempio, nel lattemiele.

Daremo qui qualche ricetta di eleoceroliti dei più usuali.

Eleocerolito semplice od unguento di olio e cera.

Olio di mandorle dolci	3 parti
Cera bianca	1 »

Si fonde come fu descritto; si versa in mortaio tepido, si dimena fino a raffreddamento. Si adopera solo, o se ne giova come di base per varii eleoceroliti composti, in cui s'incorporano cioè sostanze medicinali, di varie forme.

Pomata per le screpolature dei labbri.
Unguento rosato.

Olio di mandorle dolci	2 parti
Cera bianca	1 »
Radice di arganetta	$^1/_8$ di p.

Si fa liquefare ogni cosa a bagno maria, e si tiene in digestione fino a che la materia fusa abbia assunto un bel colore roseo vivo; si feltra, spremendo, per pannolino, e si aromatizza coll'essenza di rosa, si dimena fino a consistenza vischiosa, e si versa in vasetti di legno.

Pomata di Gallieno.

Olio di mandorle dolci	4 parti
Cera bianca	1 »
Acqua di rose	3 »

Si procede come fu descritto per la fabbricazione degli eleoceroliti. Qualcuno fa fondere la materia grassa coll'acqua aromatica, indi dimena in mortaio fino a formazione della pasta; ma con ciò una parte della fragranza si dissipa, quantunque il prodotto riesca di consistenza uniforme. Quando sappiasi operare, l'acqua rimane così bene incorporata, da non separarsi neppure col tempo. Fu consigliato di aggiungere qualche goccia di soluzione di carbonato di potassa, affine di rendere l'olio più emulsionabile, e conseguire una bianchezza maggiore; ma ne risulta una certa acredine alcalina, ed inoltre col tempo l'olio si saponifica e s'indurisce.

ELEOCOMMO (*chim. tecn.*). — Specie di *gomma elastica artificiale* e *volcanizzata*, che si usa in cambio del corno, del legno, dell'avorio, dell'osso di balena, del cuoio, della porcellana, della gomma elastica e della guttaperca indurite, non che d'altre materie, per farne lavori. È una composizione dura, alquanto elastica, a cui si dà colore secondo che piace, col mescervi parecchie materie coloranti minerali, capace di un bel pulimento ed impermeabile.

Per preparare l'eleocommo si prende olio di lino e si tiene caldo all'aria libera, od anche in recipiente chiuso, o, meglio, si tratta con acido nitrico diluito, operando a temperatura dell'ebollizione. L'olio s'inspessisce, si assoda e converte in una materia consistente ed elastica, avente proprietà somiglianti a quelle della gomma elastica naturale.

Si lava e si secca, e poscia si mesce meccanicamente, valendosi di cilindri macinatori, o col solfo soltanto, o con solfo e qualche ossido terroso, allumina, calce, magnesia, barita, ecc., o con ossidi e solfuri metallici, quali l'ossido di piombo, quelli di rame o di zinco, i solfuri di piombo, di mercurio, di antimonio, di cadmio, l'oltremare artificiale, il solfato di zinco, l'acetato di piombo. Circa a tali ingredienti gli si uniscono od in qualità di conduttori del calore, o per colorire, preferendo l'uno all'altro, a seconda delle condizioni speciali di durezza e di elasticità che si vogliono ottenere, e conforme all'uso per cui si deve adoperare la composizione.

Per agevolare il lavoro coi cilindri macinatori, si aggiunge alla massa da un decimo a due decimi di gomma elastica naturale o di guttaperca, e questa pare da preferire, perchè trasfonde alla composizione quel grado di consistenza di cui si abbisogna, e perchè la rende plastica a sufficienza col mezzo del calore. Tuttavolta, in cambio della gomma elastica o della guttaperca, si può associargli o gomma lacca, od asfalto, od arcanson, od altra sostanza resinosa, la quale possegga la proprietà di essere dura a temperatura ordinaria, e di rammollirsi allorchè si scalda.

Le proporzioni più convenienti, come insegnò la pratica, per fare la detta mescolanza sono:

Olio di lino ridotto in massa elastica .	4 parti
Guttaperca	1 »
Solfo	da 2 a 3 »

In cambio dell'olio di lino per la preparazione della massa elastica, si può far uso di altri olii essiccativi; ma quello di lino fornisce un prodotto migliore.

La mescolanza si può eseguire non solo coi mezzi meccanici, ma pur anco in prevenzione, quando cioè l'olio non si è convertito in materia solida. Al quale effetto vi s'incorporano le materie indicate allorquando si proceda a trasformarlo; chè anzi se ne ritrae il vantaggio di accelerare il passaggio dalla fluidità dell'olio alla sodezza, e risparmia l'operazione dell'incorporamento meccanico.

Procedendo per uno dei due modi descritti, se ne ha una pasta, che si preme negli stampi quando è rammollita dal calore, o si riduce in fogli col mezzo della pressione ed il laminatoio, o con altra maniera, e che poscia s'introducono entro caldaia di buona chiusura e di forte resistenza, per riscaldarli

Digitized by Google

col vapore secco a temperatura che può essere varia, tra 130 a 170° c., e ciò durante sei od otto ore, od anche di più, a norma del grado di durezza e di elasticità che si ha uopo di ottenere.

ELEOLITE (*var. di Nefelina*) (*chim. miner.*). — Differisce per i caratteri esterni e pel giacimento dalla nefelina, cui risponde per la composizione chimica e per la forma cristallina.

È di color grigio o verdastro, con lucentezza oleosa, donde il suo nome; in masse cristalline o amorfe, raramente in prismi esagonali, con spigoli smussati, con non facile sfaldatura. Facilmente fusibile al cannello.

I. *Varietà di Friedrikswarn*, analisi di Gmelin. II. *Varietà di Brevig*, analisi di Scheerer. III. *Varietà di Arkansas*, analisi di Smith e Brush. IV. *Varietà di Siberia*, analisi di Pusirewsky.

	I.	II.	III.	IV.
Silice	44,19	45,53	44,46	44,94
Allumina.	34,42	32,06	30,97	30,29
Perossido ferrico .	0,65	1,41	2,09	0,72
Soda	16,88	15,97	15,61	21,80
Potassa	4,73	4,76	5,91	1,48
Calce	0,52	0,40	0,66	1,15
Magnesia.	0,69	»	»	0,15
Perdita	0,60	0,78	0,95	»
	102,68	100,91	100,65	100,53

Scheerer e Bromeis trovarono nella eleolite da 0,04 a 0,06 di cloro e 0,67 di acido solforico.

ELEOLITI (*farm.*). — Nome degli olii medicinali, dato loro dalla nomenclatura farmaceutica moderna; constano di un olio fisso non essiccativo, per eccipiente, in cui si fa disciogliere una o più sostanze fornite di qualche virtù terapeutica. Per conseguenza non si possono preparare se non per quei casi nei quali il principio attivo possiede una data solubilità negli olii, come sono le resine, le essenze, la canfora, il fosforo, il solfo, l'iodio, la materia colorante verde dei vegetabili, e, sembra anche, la combinazione narcotica delle solanacee e quella delle ombrellifere narcotiche.

Comunemente si usa l'olio di oliva puro, facendone un assaggio in precedenza coi reattivi opportuni, valendosi a tal uopo o del *diagometro* (*vedi*), o di altri mezzi indicati dalla chimica (vedi OLIVA [FALSIFICAZIONI DELL'OLIO DI]).

La preparazione degli eleoliti od olii medicinali si fa per quattro maniere diverse: per soluzione semplice, per macerazione, per digestione e per cottura.

Si preparano per soluzione semplice quelli che ricevono una sostanza la quale vi è solubile compiutamente, come sono la canfora ed il fosforo.

La macerazione si usa per le sostanze fresche, come fiori di odore fugace, la cui fragranza si dissipa facilmente quando si opera a temperatura superiore alla comune. S'immergono nell'olio in vaso che si tappa, e che si suole mettere al sole od anche si tiene in luogo di temperatura tepida; a capo di qualche giorno, si cola l'olio, si spremono i fiori per istrizzarne quello di cui sono imbevuti, e si rinnova la macerazione con nuovi fiori. Si replica la colatura, si fa una terza macerazione, e in ultimo si feltra l'olio ricco di profumo, che poi si conserva. Procedesi nel modo descritto per gli olii di gigli e di rose pallide; non si scioglie che il principio aromatico.

La digestione è preferita quando abbiansi da esaurire sostanze secche, piante per esempio, coll'olio, poichè il calore accresce la facoltà solvente del liquido, ed espelle dalle piante quel tanto di umidità che può essere annidata nella sostanza, e che impedisce all'olio di compenetrarle nei più intimi ricettacoli in cui si stanno racchiuse le materie attive da disciogliere. Per operare giova che si piglino le piante secche, si soppestino alquanto, si tuffino nell'olio contenuto in caldaietta aperta, scaldata in bagno maria, agitando di tempo in tempo, e continuando la digestione per cinque a sei ore. Si lascia l'olio a raffreddare, si cola con ispremitura, si mette a deporre, e in fine si feltra.

Si preparano colla maniera descritta gli olii di assenzio, di camomilla, di fieno greco, di ruta, di sambuco, di meliloto e di altre piante aromatiche, non che quello di cantaridi.

La cottura non si applica che per quei casi in cui la sostanza non cede le parti solubili che a temperatura più elevata del bagno maria, e quando non si abbia da tenere conto di principii volatili, o che soggiacciano a scomposizione per opera del calore. Tale è il caso della cicuta, del papavero, delle solanacee, come belladonna, giusquiamo, tabacco, morella, che si pigliano fresche, si pestano in mortaio di legno o di marmo, e si fanno bollire col doppio peso di olio fino a dissipazione totale della loro acqua; la qual cosa si conosce da ciò, che perdettero la pieghevolezza e divennero fragili, oltre a che, stillando qualche gocciola dell'olio su carbone ardente, vi si accende senza crepitio.

Fino a che rimane acqua in certa copia da dissipare, l'olio mantiene la sua temperatura non oltre i 100°, perchè il vapore che n'esce porta via il calore di soprappiù; ma quando il vapore decresce notevolmente, fa d'uopo che si sminuisca il fuoco e che si seguiti a digerire a fuoco moderatissimo per alcune ore. È in questo periodo dello scaldamento che l'olio s'impadronisce dei principii attivi, dacchè non possono disciogliervisi fino a che siano inzuppati di acqua.

Si passa per tela, si spreme, si lascia deporre, si decanta e si conserva il prodotto.

ELEOMETRO (*chim. tecn.*). — Strumento fatto alla foggia di un areometro o densimetro, e che fu

by Google

immaginato da Gabley per misurare la densità dell'olio di oliva, e conforme al grado che fornisce, o maggiore o minore del normale, dedurne se e quanto contenga in mischianza di olio eterogeneo, quale principalmente è quello di papaveri.

Per la forma somiglia agli areometri sensibili, che dimostrano cioè i decimi di grado, ed ha una bolla al basso per la zavorra, cui succede, dopo la strangolatura, un gonfiamento cilindrico, ampio ed alto, circa tre volte in altezza il diametro della bolla, e che porta un'asticella molto sottile, graduata dallo zero, vicino alla parte cilindrica, a 50 verso l'apice. La scala è fondata sulla grande differenza di densità che sussiste tra l'olio di olive e quello di papaveri; lo 0° corrisponde alla densità del secondo, presa alla temperatura di 12°,5 centigradi (che è quella delle cantine in cui si conservano gli olii), ed il 50° corrisponde alla densità del primo, in istato puro. Lo intervallo tra 0° e 50° è diviso in venti parti, onde ciascuna parte rappresenta due gradi e mezzo, cioè 2,5; e le due divisioni prime tra 0° e 10° sono suddivise ciascuna in cinque tratti minori.

Nell'adoprarlo si usano le cautele osservate per gli areometri in generale; pertanto occorre che l'asticella non sia inclinata, al quale effetto, allorchè si tuffa nel liquido, si deve profondarla sino all'apice, tirarla in alto e profondarla di nuovo, indi lasciarla libera acciò si disponga conforme al punto da cui affiora, curando che stia nel mezzo e non tocchi le pareti del bicchiere cilindrico a piede, entro cui si eseguisce l'assaggio. Inoltre per superare la resistenza dell'olio fa d'uopo che si sforzi a discendere per un grado, premendo lievemente col dito sull'estremo dell'asta, poscia lasciare che risalga. Allorquando resta immobile, si legge il grado sulla scala, contando da quello che immediatamente sta al dissotto, all'altro che si legge al sommo della curva formata dall'olio contro le pareti dello strumento.

Il grado trovato si raddoppia; e la differenza per arrivare a 100° denota la proporzione dell'olio di papaveri contenuto in quello di olive che si sta assaggiando. Se, per esempio, si ebbero 40° dall'eleometro, si conterà come 80°, e la quantità dell'olio di papaveri corrisponderà al 20 per 100. Gobley si valse di questo spediente, perchè, qualora avesse divisa la scala in 100 parti, sarebbe riuscito ad intervalli troppo vicini, da non potersi distinguere colla necessaria perspicuità.

Nello specchietto seguente si hanno taluna delle indicazioni relative alla corrispondenza tra i gradi dell'eleometro e le proporzioni dell'olio di papaveri mescolato coll'olio di olive:

Olio di olive puro					50°
»	misto con	6	per 100 di olio di papaveri		47
»	»	10	»	»	45
»	»	12	»	»	44
»	»	18	»	»	41
»	»	20	»	»	40
»	»	30	»	»	35
»	»	40	»	»	30
»	»	50	»	»	25

Importa che si proceda all'assaggio a temperatura di 12°,5 centigradi, o 10° del termometro di Réaumur, e ciò per quanto sia possibile, affine di non dover correggere i dati forniti dallo strumento. Vi si può riuscire con facilità, nelle stagioni o fredde o calde, tenendo l'olio per un giorno nella cantina, ove la temperatura suol essere al detto punto, od anche tenendolo in acqua, attinta di recente al pozzo, e che si rinnova di mezz'ora in mezz'ora. Si dovrà adoperare a tal uopo un termometro che si tiene immerso nell'olio.

Tuttavolta, qualora non si potesse o non si volesse fare ciò, si terrà a calcolo che, per ciascuno dei gradi superiori a 12°,5, gli olii di olive e di papaveri si dilatano di 3°,6 dello strumento; di modo che un olio di oliva che segna 40° nell'eleometro a temperatura di 14°, non darebbe che 34°,6 alla temperatura normale di 12°,5. Di fatto 40° — (3,6 × 1,5) = 34°,6. In altre parole, si dedurranno dai gradi indicati dall'eleometro tante volte 3°,6 quanti siano i gradi del termometro superiori a 12°,5; mentre si dovranno aggiungere tante volte 3°,6 quanti siano i gradi del termometro al dissotto del punto mentovato.

Allo scopo poi di non incorrere in due errori probabili e facili, si avrà cura di gustare l'olio da esaminare, per accertarsi che non dia sapore di muffito o di olio scaldato, o non lasci in gola un senso di rancido, poichè quegli olii che furono estratti per via di fermentazione segnano da 54 a 56° collo strumento, come fu verificato dal Gobley, di guisa che potrebbero contenere una certa quantità di olio di papaveri, e non pertanto indicare 50°, ossia il grado normale dell'olio di olive di buona qualità e senza mescolanze. Anche l'olio di olive irrancidito aumenta di densità, e quando fosse rancido potrebbe pur contenere di quello di papaveri, senza che l'eleometro ne mostrasse contrassegno.

L'eleometro può anche servire per riconoscere le falsificazioni dell'olio di mandorle, fatte con quello

Digitized by Google

di papaveri, poichè il primo segna da 38 a 38°,5 a temperatura di 12°.5, e quando sia rancido, un po' meno di 38°. Nello specchietto seguente riportiamo i gradi che sono forniti dall'olio di mandorle puro, e da quello mescolato, colle indicazioni eziandio apportate dalle temperature superiori a 12°,5, calcolate a norma del fatto, che l'olio di mandorle si dilata di 3°,6 relativamente allo strumento per ogni grado al dissopra di 12°,5, come fanno gli olii di olive e di papaveri.

Olii	Temperature							
	12°,[illegible]	13°	14°	15°	16°	17°	18°	18°,75
Olio di mandorle dolci, puro. . . .	38	39,8	43,4	47	50,6	54,2	57,0	60,5
Olio di mandorle dolci, contenente in peso 25 per 100 di olio di papaveri	28,5	30,3	33,9	37,5	41,1	44,7	48,3	51
Olio di mandorle dolci, contenente in peso 50 per 100 di olio di papaveri	19	20,8	24,4	28	31,6	35,5	38,8	41,5

ELEOSACCARO (*farm.*). — Eleosaccaro è una preparazione che si fa dai farmacisti e dai liquoristi per avere impregnato lo zucchero di qualche essenza gradevole, affine poi di aromatizzarne sciloppi ed altre composizioni ad uso di bevanda.

Si ottengono gli eleosaccari per due maniere diverse: 1° macinando zucchero fiorettone con qualche goccia di essenza, e per lo più nelle proporzioni di una gocciola di essenza per 4 grammi dello zucchero. In altro modo, e ciò per certi frutti la cui scorza è ricca di olio essenziale, si prepara l'eleosaccaro colla semplice confricazione di pezzetti di zucchero in pane contro la parte superficiale della stessa scorza, come si fa coi frutti delle esperidee, quali i limoni, i cedri, gli aranci. Una terza maniera consiste nell'avvolgere di zucchero in fina polvere il frutto od altro, in cui risiede l'olio essenziale, lasciandovelo per un tempo più o meno lungo entro vaso di vetro o di latta che si deve tenere ben chiuso; così procedesi per l'eleosaccaro di vaniglia, adoperandovi le silique della vaniglia.

L'*eleosaccaro di cedro* si ottiene prendendo un pezzo di zucchero in pane e cominciando a confricarlo sul giallo del frutto, in modo che se ne imbeva dell'essenza e s'inumidisca. Si rade con coltello la superficie impregnata e si seguita a confricare, portando di mano in mano lo zucchero contro le parti non per anco toccate. Comunemente occorrono 32 grammi di zucchero per un cedro di media grossezza.

Gli eleosaccari, quando si stemprano nell'acqua, la rendono torbidiccia e l'aromatizzano con uniformità, poichè vi lasciano suddiviso e stemperato l'olio essenziale, che vi rimane quasi fosse disciolto. Ogni qualvolta si può avere l'eleosaccaro col frutto direttamente, si ha di fragranza più soave che non adoperando le essenze, perchè queste sono fornite dal commercio più o meno commiste con alcole o qualche essenza di costo minore, o più o meno alterate per ossidazione.

ELETTRICA PILA (*chim.* e *fis.*). *Vedi* PILA ELETTRICA.

ELETTRICITÀ (*chim.* e *fis.*). *Vedi* FENOMENI ELETTRICI, ARGENTATURA E DORATURA, GALVANOPLASTICA, GALVANOTIPIA, ELETTROLISI, PILA ELETTRICA, ELETTROCROMIA, ELETTRO-METALLURGIA, ecc.

ELETTRO (sin. *Oro argentifero*) (*chim. miner.*). — Varietà di oro nativo con notevole proporzione di argento (fino a 38 per cento). È di un colore giallo assai pallido; trovasi nelle miniere aurifere di Transilvania, dell'Altai, di Santa Rosa, ecc.

I. *Varietà di Vöröspatak*, analisi di Rose. II. *Varietà di Schlangenberg*, analisi di Klaproth. III. *Varietà di Santa Rosa*, analisi di Bouss.

	I.	II.	III.
Au	60,49	64	64,93
Ag	38,74	36	35,07

ELETTROCROMIA (*chim. gen.* e *fis.*). — È l'arte di far comparire belle colorazioni sulle superficie metalliche, inducendo elettricamente a depervisi certi prodotti di decomposizione elettrolitica, da liquidi contenenti certi sali in soluzione. Essendo sottilissimo il velo della posatura, ne segue che si hanno le apparenze iridescenti degli anelli colorati di Newton.

Nobili fu il primo a trovarla e la chiamò metallocromia; Becquerel posteriormente la riprodusse per altre maniere.

Il Nobili procedeva nel modo seguente: pigliava un vaso di vetro o di terra invetriata largo e basso e vi deponeva orizzontalmente una lamina metallica di platino, di acciaio, di argento, di ottone, di rame, ecc., fornita di un filo metallico; la copriva con liquido in modo che vi sottostasse di qualche

Digitized by Google

millimetro, adoperando per liquido una soluzione di acetato di piombo, stabiliva la comunicazione della lamina col polo positivo di una pila alla Wollaston, di 12 a 15 elementi e di piccola superficie, attaccando all'altro polo un filo di platino sottile, che poi accostava a mezza linea appena dalla lamina. Trascorsi pochi secondi, si formavano sulla lamina iridi concentriche di colori vivissimi e brillanti, come quelle delle penne di pavone, nascenti le une dentro le altre, incalzantisi a modo di onde, e tanto più vivaci e lucenti quanto più levigata e lucente la superficie. Adoperava anche più fili di platino connessi col polo negativo, e quanti erano, n'aveva altrettanti sistemi circolari di iridi con ciascuna a centro il punto che corrispondeva verticalmente al filo produttore.

Se i fili erano molto avvicinati, i circoli non si sormontavano, ma si schiacciavano nelle parti interne, e quasi mostravano di fuggire l'uno l'altro. Se fra le punte o i fili di platino interponeva lastre di vetro, le iridi si formavano regolarmente eziandio nella parte interna.

Quando invertiva la direzione della corrente elettrica in modo che la lamina fosse congiunta col polo negativo e il filo di platino col polo positivo, in allora i cerchi colorati non si manifestavano adoperando l'acetato di piombo; ma sostituendovi l'acetato di rame si formavano sulla lamina negativa, e particolarmente quando era di argento.

Affine poi di ottenere due apparenze od iridi sulla stessa lamina, si valeva di una soluzione mista di acetato di rame e di acetato di piombo, collocava la lamina adagiata sul fondo del vaso e v'immergeva contro a due punti di una certa distanza due fili di platino, stretti fra due pinzette le quali erano mobili per tutti i versi. In questo caso una porzione della corrente che passa attraverso il liquido fra le punte dei due fili attraversava la lamina, per cui in faccia alle dette due punte nascevano sulla lamina due poli secondarii di nome contrario. La corrente che esce da uno dei fili entra nel punto sottoposto della lamina, ed esce dall'altro punto in faccia all'altro filo di platino.

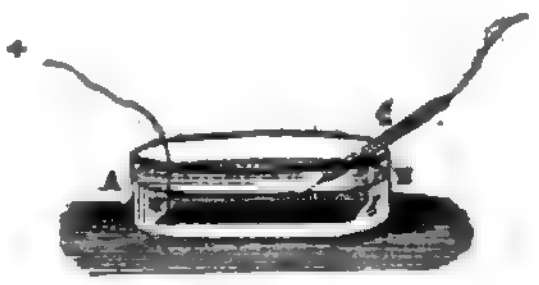
I colori riescono aderenti con gran forza alla lamina, e Nobili era giunto a distribuire tutte le dette iridescenze in modo tanto regolare da comporne dei disegni. Sperando di farne un'applicazione per le arti, tenne nascosto il processo con cui operava, il quale poi fu conosciuto, fu replicato e variato da varii fisici, che ottennero disposizioni anche più belle, tenendo più o meno inclinate le punte dei fili di platino e variandone le disposizioni.

Elettrocromia col mezzo del perossido di piombo. — Becquerel ottenne bellissimi colori e svariati, tanto ricchi e splendidi quanto quelli che si ammirano sulle ali delle farfalle dei luoghi caldi, facendo deporre velamenti sottilissimi di perossido di piombo sopra certi metalli. I pezzi metallici hanno tanto più di lucentezza quanto più furono confricati previamente col rossetto d'Inghilterra e pelle, poichè il brunito, rendendo più lucida la superficie, provoca la riflessione di una maggior quantità di luce, onde i colori appaiono più brillanti.

Per coprire le superficie metalliche di un velamento di perossido di piombo, occorre dapprima fare la scelta del metallo, che può essere l'oro, il rame dorato, l'argento, ed i metalli argentati, poscia si deve preparare una soluzione di ossido di piombo nella potassa, osservando le indicazioni seguenti.

Si prendono 200 grammi di potassa caustica e si fanno sciogliere entro pallone in due litri di acqua distillata, poi vi si aggiungono 150 grammi di litargirio polverizzato. Si fa bollire per mezz'ora in bagno

Fig. 185.



di arena o di cenere e, compiuta la bollitura, si lascia il liquido in quiete, decantando la parte chiara, che è quella che si pone in opera.

Preparato il liquido coloritore e brunite il pezzo metallico da colorire, si versa il primo in recipiente di vetro A B (fig. 185), indi si attacca il pezzo metallico *a b* al polo positivo di una pila di due o tre elementi di Bunsen. Ciò eseguito, si prende colla mano il filo di platino C, il quale è in comunicazione col polo negativo, e si conduce in giro pel liquido ad una certa distanza dal pezzo metallico. Immediatamente incomincia a formarsi il deposito di perossido di piombo, colle tinte che sono speciali agli anelli colorati di Newton, i quali vanno crescendo di bellezza fino ad un certo punto, cioè fino a tanto che la grossezza del velo non oltrepassi dati limiti. A seconda della sottigliezza del velo di perossido, ne muta il colore; dapprima appariscono il nero, l'azzurro pallidissimo, il bianco vivo, il giallo, l'arancio, il rosso; poscia il porpora scuro, l'azzurro, il verde giallognolo, il giallo schietto, il rosso cremisi; in terzo luogo col porpora, coll'azzurro, col giallo e col cremisi il rosa ed il verde d'erba vivacissimo; in appresso il verde comincia a predominare, manifestandosi sbiadito, e così gli altri colori che l'accompagnano; in ultimo si hanno il verde pallidissimo ed azzurrognolo e il rosa pallidissimo, dopo i quali diminuendo

Digitized by Google

la sottigliezza dello strato deposto, non si ha più apparenza e variazione di tinta.

Allorquando però si opera sopra lamina o lavoro di oro i colori rimangono modificati da quello del metallo; come pure risultano modificati secondo che la superficie del pezzo metallico sia lucida o slucida. La pratica soltanto può insegnare in questi casi come governarsi per la durata dell'operazione, quando cioè convenga cessare dal promuovere la deposizione elettrica del perossido di piombo affine di conseguire le tinte più nutrite, più vivaci e più gradevoli alla vista.

Se la lamina orizzontale *ab* è di una certa larghezza e che il filo di platino sia tenuto vicinissimo alla parte centrale, si forma una seguenza di anelli colorati, di toni vivacissimi, derivanti da ciò che la posatura del perossido è di sottigliezza differente dal centro alla circonferenza. Sono della natura di quelli che ottenne il Nobili; ma se tengasi il filo di platino ad una data distanza dalla lamina, questa appare colorata con uniformità, poichè il velo di perossido vi rimane steso con grossezza quasi sempre uguale.

Quando si hanno da colorare lavori d'oro, come sarebbero orecchini di rame indorato, s'incomincia dapprima a brunirli con pelle di camoscio e rossetto d'Inghilterra, acciò abbiano un bel brillante; dopo ciò si tuffano in un bagno bollente di potassa caustica affine di disungerli e togliere le materie eterogenee aderenti; si lavano nell'acqua di fonte, e in complesso si nettano con quelle maniere e cautele che si osservano per la doratura. Ciò eseguito, si attaccano al filo metallico e a loro si accosta il filo di platino C, dopo immersi nel bagno piombifero, e nell'atto di loro accostarlo si vedono colorarsi colle tinte indicate in addietro, incominciando dal rosso, modificato dal colore proprio dell'oro. Ottenuta la tinta desiderata, devesi lavarli con abbondanza di acqua, per togliere la potassa, la quale reagirebbe sul perossido di piombo aderente e lo decomporrebbe; indi si asciugano fra segatura di legno.

Se per avventura si fosse oltrepassato il punto della colorazione desiderata, si dovrebbe togliere lo strato deposto, lavando i pezzi metallici in una soluzione allungata di acido acetico, il quale scioglie il perossido di piombo e restituisce la superficie allo stato precedente.

È facile comprendere come questo modo di colorazione non possa giovare che per minuterie, volendosi il colore uniforme, e come convenga operare con un piccolo pezzo per volta, che poi si unisce cogli altri nella montatura.

Siccome poi la posatura colorata comincia a palesarsi dalle parti estreme degli elettrodi, perciò torna vantaggioso che i pezzi immersi nella soluzione piombica si tocchino in varii tratti colla punta del filo di platino unito al positivo, tenendoli afferrati con pinzetta di legno. Variando le situazioni in cui si toccano, si giunge a colorarli ugualmente od anche diversamente, secondo che più aggradisce. Si può anche afferrare il pezzo con pinzetta di filo di ferro comunicante col polo positivo, indi sommergerlo nel liquido pel tempo occorrente acciò si faccia la posatura.

Lo strato di perossido aderisce tenacemente alla superficie metallica su cui si depose, tanto da sostenere il brunimento; ma è aderenza semplice e non combinazione.

Se vogliasi ottenere una colorazione uniforme sopra una lamina d'oro valendosi del liquido piombico, si dovrà disporre l'apparecchio in guisa che la lamina rimanga parallela all'elettrodo negativo, affinchè riceva l'azione elettrica con distribuzione equabile per l'intera sua estensione. Si riesce con agevolezza all'effetto, valendosi a polo negativo di un filo di platino così disposto, che sia inserito dentro cannuccia di vetro, in modo che la sola punta esca fuori dal cannello. Si muove in allora la cannuccia come si farebbe di un pennello a certa distanza dai lavori metallici attaccati al polo positivo. Così facendo si colorano di tono uniforme, ma di tinta variabile a norma della grossezza dello strato di perossido, i pezzi di oro, rame e similoro; e le tinte che si possono ottenere sono le rosse, le viola, le gialle e le verdi, vivacissime tutte, in ispecie quelle che corrispondono agli anelli colorati del secondo ordine. Volendosi le tinte azzurre, fa d'uopo platinare a tempera i lavori di rame, poichè il platino, che in tale stato può ossidarsi, fornisce dei bellissimi inazzurrimenti.

I colori così conseguiti resistono alla confricazione, e durano inalterati sotto campana di vetro; ma toccati colle mani umide, od all'aria, si guastano.

Per dare loro una certa resistenza fa d'uopo velarli di vernice all'alcole incolora, e questa o già satura di ossido di piombo, o inattiva su di esso, acciò non intacchi il perossido nell'atto di applicarla.

Se la posatura iridescente del protossido fu fatta su lastra di rame, e indi prendasi detta lastra e si congiunga col polo positivo di una pila, e si tuffi nell'acqua; purchè la pila abbia forza sufficiente per decomporre l'acqua suddetta, lasciando che l'azione elettrolitica agisca per qualche istante, il colore diventa inalterabile o quasi. Qualora poi si continui la corrente per un quarto d'ora a mezz'ora, a norma della sua forza, l'azzurro verdognolo del colore s'indebolisce e passa al verde ed al giallo.

Immergendo una lamina di oro o di platino in una soluzione di cloruro platinico-potassico, priva di rame, si depone un velamento sottilissimo di platino, inalterabile all'aria; succede poi l'opposto se il liquido contenga del rame, e si hanno gli effetti di colorazione se la proporzione del rame è tenuis-

Digit

sima, e l'acido nitrico debole non distrugge i colori prodotti.

Facendo una soluzione di cloruro di platino e di potassio nell'iposolfito di soda, si hanno coloramenti magnifici.

Adoperando rame platinato in una soluzione di doppio cloruro di platino e potassio e tenendolo al polo positivo nell'acqua, si hanno, per influsso dell'ossigeno che si sprigiona al detto polo, effetti particolari di colorazione, in quanto che si mostra quasi immediatamente all'azzurro cremisi cupo; cosa che non si ottiene col rame platinato, se forbito in precedenza col rossetto d'Inghilterra. I colori ottenuti non soggiacciono ad alterazione stando all'aria.

Posatura di perossidi metallici in istrato di colore dai protossidi disciolti. — Quando per mezzo della corrente elettrica s'induca un ossido metallico a deporsi o ad aderire sulla superficie di un pezzo metallico, in istrato di una certa grossezza, in allora la posatura ha il colore che è proprio del perossido, e non più l'iridescenza dei velamenti sottilissimi. Devonsi a quest'uopo usare soluzioni alcaline dei protossidi, congiungere col polo positivo della pila il lavoro su cui si formerà il deposito; la corrente elettrica decomponendo il liquido, vi trasporterà sulla superficie il protossido metallico insieme coll'ossigeno dell'acqua che risolve ne' suoi elementi, onde l'ingenerare del perossido.

Il Becquerel sperimentò le soluzioni acide ed alcaline dei protossidi metallici, e trovò che adoperando le prime non si ottiene aderente lo strato deposto; colle seconde si ha, per lo contrario, l'effetto desiderato. Tra i protossidi che meglio gli riuscirono, furono quelli di piombo, o litargirio sciolto nella potassa caustica, e quello di ferro sciolto nell'ammoniaca; e come debba procedersi per riuscire a buoni risultati diremo qui, seguendo gl'insegnamenti dell'autore.

Per la posatura di perossido di piombo occorre una soluzione che si prepara nelle maniere già indicate, e colle stesse proporzioni del liquido usato a conseguire i velamenti colorati (vedi pag. 656); preparata che sia, si versa in truogo cilindrico di porcellana sverniciata, il quale poi si tuffa in acqua contenente un ventesimo del suo peso di acido nitrico; indi si congiunge il pezzo metallico, da coprire di perossido, col polo positivo di una coppia voltaica a corrente costante, mentre al polo negativo si ha una lamina di platino, immersa nell'acqua acidulata. Stabilita la circolazione elettrica, la corrente entrando pel polo positivo attraversa la soluzione alcalina, e di là passa nell'acqua inacidita, rientrando per la lamina di platino, e nel circolare decompone il piombito di potassa ed acqua, e fa precipitare il perossido di piombo.

Suppongasi che si abbia un lavoro di ferro da coprire del perossido; si dovrà pulirlo a secco, raddolcirlo colla lima e colla pomice, e tuffarlo nella soluzione alcalina. Non appena determinata la corrente elettrica, si vedrà che dalla lamina di platino si svolgono bollicine d'idrogeno, mentre in pochi minuti il pezzo di ferro apparirà coperto di uno strato nero aderente di perossido di piombo. Estraendolo poscia, lavandolo, seccandolo colla segatura di legno, si potrà forbirlo col rossetto d'Inghilterra, con che piglierà l'aspetto di un nero plumbeo di discreta lucidezza.

Il rame riceve pure, come il ferro, la posatura del perossido di piombo, e così l'argento e il doppiato; e se i pezzi siano alquanto rugosi si ha un'aderenza maggiore, tanto da sostenere il brunimento colla sanguina. Una statuetta di ottone fu coperta benissimo, e ne ricevette un colore bruno bronzino. Ma perchè l'aderenza sia forte a sufficienza, occorre che si scorga sull'elettrodo di platino lo svolgersi delle bollicine di gas idrogeno; se questo cessa, si toglie detto elettrodo dall'acqua acida, s'immerge nell'acido nitrico, si riporta a suo luogo, si esamina la coppia voltaica per verificare che non vi sia guasto, e qualora non ne appaia, sarà contrassegno che il rallentare dell'azione elettrolitica deriva dall'essere ingrossato al punto lo strato di perossido, da impedire il passaggio della corrente. A tal punto si tralascia dall'operare.

Quando si vogliono coprire i pezzi metallici di uno strato di perossido di ferro, si usa la soluzione ammoniacale del protossido, come dicemmo. Si prepara facendo una soluzione calda di solfato di protossido, ponendola sotto la campana della macchina pneumatica per sottrarre l'ossigeno disciolto, e indi versandola fino ad un certo punto nel truogo di porcellana sverniciato, affondendovi poi tanta ammoniaca liquida e privata di aria, da essere oltre la dose necessaria per mantenere disciolto il protossido di ferro. Subito dopo vi si tuffa il pezzo metallico, già forbito e nettato in precedenza. Si mescerà con uno spicillo di vetro il liquido nel truogo, e questo si chiuderà diligentemente, acciò l'aria non possa avervi facile entrata. Non appena è chiuso il circuito, l'idrogeno si svolgerà sulla lamina di platino immersa nell'acqua acidulata, e il protossido di ferro del liquido ammoniacale, convertito in perossido, si deporrà sul pezzo che vi sta tuffato.

Non tutti i metalli sono capaci di ricevere la posatura del perossido di ferro, quelli in ispecie i cui ossidi sono solubili nell'ammoniaca; ad esempio il rame; perchè l'ossigeno che si svolge insieme al protossido di ferro, in cambio di unirsi a questo, aggredisce il rame, e lo trasforma in protossido che si scioglie nell'alcali. Per lo contrario, si ottengono ottimi effetti col ferro e coll'acciaio, pei quali bastano pochi minuti d'immersione per vederli coperti di uno strato rosso bruno di perossido, dell'apparenza del

Digitized by Google

rame precipitato, e tanto aderente da ricevere il polito fregandolo con pelle di camoscio e rossetto d'Inghilterra. Se poi il pezzo del ferro o dell'acciaio fu ben nettato a secco, indi trattato con acido solforico, e poscia con potassa, l'aderenza può essere tale da sostenere l'azione del brunitoio.

Il colore rosso bruno del perossido di ferro non varia se la lamina che lo riceve sta immersa per breve tempo; ma qualora l'immersione continuasse più a lungo, in detto caso si avrebbero mutazioni di tinta, in quanto che il rosso bruno di prima verrebbe sempre più incupendo, ed a termine di qualche ora avrebbe il viola scuro quale si vede nel violetto di Marte dei pittori. Se in cambio di una sola coppia voltaica, ossia di un solo elemento della pila, se ne usano due o tre, la tinta volge più al nero, ma l'aderenza risulta minore.

Le differenze accennate di colorazione provengono dall'azione decrescente dell'afflusso elettrico, la cui quantità va diminuendo in circolazione, perchè lo strato di perossido che si forma, essendo cattivo conduttore, gli fa ostacolo al passaggio. La posatura rossa è inalterabile all'aria; la bruna vi s'idrata a poco a poco, fissando l'umidità atmosferica, e perde la coerenza.

Si può operare alla temperatura ambiente; se non che si riesce ad un'aderenza più gagliarda quando si avverta di tenere il liquido a 25° circa. Perchè poi la soluzione ammoniacale del protossido di ferro risulti della necessaria limpidezza, il Becquerel consiglia di osservare qualche precauzione, cioè: versare ammoniaca concentratissima entro bottiglia che si chiude a tappo bene smerigliato; sopraggiungervi la soluzione di protosolfato di ferro, privata d'aria col mezzo della bollitura e della macchina pneumatica, seguitando ad affondarne finchè cominci ad apparire del precipitato; chiudere tosto e lasciare in quiete; decantare nell'atto in cui si deve empirne il truogo di porcellana. Tale soluzione non dura inalterata che per un certo tempo.

Fino ad ora non si fecero applicazioni industriali di qualche importanza delle operazioni descritte; ma non è improbabile che nell'avvenire si riesca a cavarne un utile partito.

ELETTROLISI (*chim. gen. e fis.*). — Uno dei primi fatti osservati, dopo scoperta la pila, fu quello che la corrente elettrica pel suo passaggio attraverso i corpi conduttori, qualora non siano sostanze elementari, ne produce la scomposizione. La prima e la più importante osservazione relativa all'azione decomponente della corrente elettrica fu fatta nel 1800 da Nicholson e Carlisle (*Annalen der Physik von Gilbert*, t. VI, p. 350), i quali dimostrarono che l'acqua attraversata dalla corrente galvanica si separa nei suoi due elementi, idrogeno ed ossigeno. Altri scienziati si misero subito a coltivare questo nuovo campo della scienza e ad esaminare l'azione della corrente sopra altre sostanze, ma il primo grande lavoro su tale argomento fu pubblicato nel 1803 da Hisinger e Berzelius (*Annales de Chimie*, t. 41, p. 167), i quali avendo sottoposto all'azione della corrente l'ammoniaca, il suo cloruro e il suo solfato, il cloruro sodico, il solfato potassico, l'acqua di calce e il cloruro di calcio, ed avendo osservato l'influenza esercitata sulle scomposizioni, prodotte dalla corrente, dalla concentrazione della soluzione e dalla natura dei poli della pila, stabilivano: che quando l'elettricità voltaica passa attraverso un liquido, i principi di esso liquido o quelli delle sostanze che possono esservi disciolte, si separano, in modo che alcuni vanno a riunirsi intorno al polo positivo, gli altri intorno al polo negativo, e che i corpi infiammabili, gli alcali e le terre si portano al polo negativo, mentre che l'ossigeno, gli acidi ed i corpi ossidati passano al polo positivo. Dopo il lavoro di Berzelius ed Hisinger, Humphry Davy, in una serie di bellissime e memorabili esperienze, che aveva cominciate nel 1800 e che rese di pubblica ragione nel 1807 (*Phil. Trans.*, 1807, e *Annales de Chimie*, t. 68, p. 203, 1808), esaminava l'azione della corrente sugli alcali e le terre, scopriva i metalli alcalini, e pubblicava allora la sua teoria elettrochimica, che poscia il Berzelius fece propria ed estese. Quasi contemporaneamente a Davy, dietro l'orme di questo scienziato, anche Gay-Lussac e Thenard in Francia coltivarono con successo questo campo; e in due volumi, sotto il titolo di *Recherches Physico-chimiques*, pubblicati a Parigi nel 1811, raccolsero i risultati da essi ottenuti sottomettendo all'azione della corrente, fornita da una pila fortissima per quei tempi, molte sostanze. Noi non seguiremo a passo a passo gl'incessanti progressi che continuamente si sono avverati in questo campo d'importantissime indagini per opera degli scienziati di tutte le parti, ma ci limiteremo a coordinare i risultati principali a cui fin oggi si è pervenuti.

Alle scomposizioni chimiche prodotte per effetto della corrente elettrica fu dato da Faraday il nome di *elettrolisi*, col quale vengono da tutti distinte. Egli inoltre indicò col nome di *elettrodi* i fili conduttori della corrente, e distinse col nome di *anodo* quello corrispondente al polo positivo e col nome di *catodo* quello corrispondente al polo negativo; disse poi *elettrolito* il corpo che si elettrolizza, e indicò col nome di *anione* e *catione* le parti di esso che per effetto dell'elettrolisi vanno ad accumularsi all'anodo o al catodo (Faraday, *Experimental Researches*, vol. I, pag. 196); molte di tali espressioni sono state ora comunemente abbandonate.

Nell'esaminare gli effetti della corrente sulle differenti sostanze che la chimica ci presenta, seguiremo il seguente ordine:

Digitized by Google

1° Sali aloidi e idracidi;

2° Ossidi, idrati, solfuri, solfidrati e composti analoghi;

3° Ossiacidi minerali e loro sali;

4° Acidi organici e loro sali;

5° Alcaloidi ed altre sostanze organiche.

Però dobbiamo prima premettere alcune idee generali sulla influenza che possono esercitare sulla natura dei prodotti dell'elettrolisi le diverse condizioni nelle quali si opera. Così, a cagion d'esempio, possono osservarsi delle notevoli differenze operando con sostanze allo stato fuso o allo stato di soluzione, sia perchè alcuni elementi messi in libertà per effetto della elettrolisi agiscono chimicamente sul dissolvente, sia perchè la corrente elettrica può decomporre il dissolvente stesso, e i nuovi prodotti che così si formano possono reagire sulla sostanza sciolta. La natura degli elettrodi può esercitare ancora una notevole influenza sui prodotti dell'elettrolisi, poichè gli elettrodi possono o no venire alterati dai prodotti che si formano nell'atto della scomposizione (ossigeno, cloro, acidi, ecc.); per lo che conviene sempre adoperare elettrodi di platino o di altri metalli inalterabili, ed in alcuni casi, ancor meglio, elettrodi di carbone di storta. Anche un'influenza notevole esercita l'intensità della corrente e, come avremo occasione di esaminare, lo stesso sale sottoposto all'elettrolisi, secondo la maggiore o minore intensità della corrente, può dare prodotti completamente diversi; per es. il nitrato di rame con una corrente pochissimo intensa fornisce, al polo negativo, un deposito di ossido di rame, mentre che con una corrente di maggiore intensità fornisce invece un deposito di rame metallico. La temperatura influisce anch'essa sulla rapidità delle scomposizioni elettrolitiche, crescendo, come è noto, il potere conduttore dei corpi coll'innalzarsi di grado.

I. Elettrolisi dei sali aloidi e degli idracidi. — I sali aloidi, generalmente parlando, vengono scomposti dalla corrente elettrica nei loro elementi, il metallo si accumula al polo negativo ed il corpo alogeno si svolge al polo positivo; in modo simile si comportano gl'idracidi, colla sola differenza che al polo negativo si svolge dell'idrogeno. Però, per avere risultati così precisi, bisogna adoperare il sale allo stato di fusione nel maggior numero dei casi, perchè quando si adopera disciolto, la reazione principale è mascherata da quelle secondarie: il corpo alogeno infatti può agire allo stato nascente sia sopra il solvente, sia ancora sopra il sale disciolto; il metallo, se è un metallo alcalino o alcalino terroso, può scomporre l'acqua, e quindi, invece di separarsi al polo negativo, si osserva invece accumularsi una sostanza basica a questo polo, mentre si svolge dell'idrogeno. Inoltre, secondo lo stato di concentrazione della soluzione, può decomporsi pure l'acqua, e l'ossigeno che in tale decomposizione si svolge può agire o sopra il sale, trasformandolo in sale di un ossiacido del corpo alogeno, oppure sopra il metallo, trasformandolo in ossido. Dicemmo che i sali aloidi devono essere adoperati in istato di fusione; ma siccome i cloruri, bromuri e fluoruri sono fusibili, ed alcuni sono volatili, e perciò non sempre possono sottoporsi all'elettrolisi allo stato di fusione ignea; e così per gl'idracidi che sono gasosi e non si può sperimentare che sopra le loro soluzioni. Ed invero, come vedremo or ora, anche in questo caso scegliendo le condizioni appropriate si perviene ad operarne la decomposizione senza scomporre contemporaneamente l'acqua.

Per ciò che si riferisce agli elettrodi, qualunque sia il metallo di cui essi sono formati, quello positivo, venendo in contatto del cloro, brome o iodio, è sempre attaccato, e passando in soluzione concorre pure a complicare la natura della reazione; giova quindi, come molti chimici hanno fatto, di adoperare per polo positivo del carbone di storta; nel caso dei fluoruri poi, nemmeno questo possiede la necessaria passività.

Litio. — Fra i sali aloidi di questo metallo è stato elettrolizzato il solo cloruro da Bunsen in comune a Matthiessen. Ecco come Bunsen descrive quest'esperienza, che si impiega comunemente nei corsi per preparare facilmente il litio metallico: si fonde del cloruro di litio in un piccolo crogiuolo di porcellana, collocato sopra una lampada di Berzelius, e si sottopone all'azione della corrente di una pila di quattro a sei elementi; per polo positivo si adopera una bacchetta di carbone di storta, e per polo negativo un filo di ferro del diametro di alcuni millimetri. Dopo alcuni secondi si forma al disotto della superficie del cloruro di litio fuso un piccolo globulo di litio che si attacca al filo di ferro, e che a capo di due a tre minuti diventa grosso quanto un pisello. Per ottenerlo, si solleva il filo di ferro col globulo che vi è attaccato, per mezzo di un piccolo cucchiaio di ferro. Si ritira quindi il filo dal metallo ancora fuso, che è garantito dal contatto dell'aria da uno strato di cloruro di litio. Dopo aver fatto raffreddare il cucchiaio sotto l'olio di nafta, si leva il metallo con un temperino. Ripetendo queste operazioni di tre in tre minuti, si perviene a ridurre un'oncia di cloruro di litio in pochissimo tempo (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIV, p. 10, e *Annales de Chimie et de Physique* [3], t. 45, p. 349).

Sodio. — Il cloruro di sodio fuso si scompone in sodio e cloro. Quando nell'elettrolisi del sal marino fuso si adopera come reofero positivo del rame, si osserva, dopo terminata l'esperienza, metà del crogiuolo colorato di azzurro verdastro dal cloruro ramico formatosi per l'azione del cloro sull'elettrodo, e

Digitized by Google

l'altra metà in rosso dal rame prodottosi per l'elettrolisi del cloruro ramico prima formato. Coi reofori di ferro la reazione è ancora più complessa, perchè il sal marino attacca già il ferro prima che si faccia passare la corrente (Gerardin, *Comptes Rendus*, t. 53, p. 727).

Il cloruro di sodio fuso si elettrolizza molto bene, secondo Matthiessen (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIV, p. 66), quando è mischiato col cloruro di calcio. Fondendo 1 equivalente di cloruro calcico e 2 equivalenti di cloruro sodico, si ottiene un cloruro doppio fusibile ad una temperatura inferiore a quella in cui il sodio o il potassio si volatilizzano; scomponendo questo cloruro doppio colla corrente, si separano al polo negativo globuli splendenti di sodio che racchiudono appena una traccia di calcio.

Hisinger e Berzelius (*Annales de Chimie*, t. LI, p. 167) per l'elettrolisi del sal marino in soluzione acquosa, adoperando fili di argento come reofori, osservarono che al polo positivo il liquido diventava giallo assumendo odore di cloro, mentre al polo negativo la soluzione diveniva alcalina a cagione della formazione della soda per l'azione del sodio sull'acqua. L'azione della corrente sulla soluzione del cloruro di sodio era stata pure studiata da Boeckmann (*Annales*, t. 41, p. 311).

Potassio. — Fremy ha sottoposto all'elettrolisi del fluoruro di potassio fuso. Il fluoruro potassico, preparato calcinando il composto che esso forma coll'acido fluoridrico, fu decomposto mantenendolo in fusione, per mezzo di buona fucina, in una storta di platino. Un filo di platino, di un diametro piuttosto grande, comunicante col polo positivo della pila, s'immergeva nel fluoruro in fusione, mentre le pareti della storta si trovavano in comunicazione col polo negativo. Mettendo l'esperienza in attività, il fluoruro si scompone rapidamente; il filo di platino immerso nel fluoruro fuso è attaccato dal fluoro e si trasforma rapidamente in fluoruro di platino, che dopo l'esperienza si trova nella storta. Dal collo della storta di platino si svolge un gas che scompone l'acqua producendo acido fluoridrico, che sposta l'iodio dagl'ioduri, e che Fremy prese per fluoro libero (Pelouze e Fremy, *Traité de Chimie générale*, t. I, p. 479).

La riduzione del cloruro di potassio fuso per mezzo della corrente avviene, secondo Matthiessen (*Annales de Chimie et de Physique* [3], t. 44, p. 61), molto facilmente adoperando la medesima disposizione che al lo stesso chimico servì ad ottenere la scomposizione del cloruro di calcio, bario e stronzio.

Bird ha sottoposto all'elettrolisi il cloruro di potassio in soluzione acquosa e ha potuto ottenerne dell'amalgama di potassio operando nel modo seguente: in un imbuto di vetro il cui becco era riempito di gesso si colloca un tubo di vetro chiuso ad una delle estremità, di circa 10 a 12 mm. di diametro, e riempito per metà di mercurio puro; questo tubo s'inclina di circa 400 e si fa immergere parzialmente nella soluzione di sal marino contenuta nel cilindro dell'apparecchio decomponente. Il cilindro comunicava con una lamina di rame dell'apparecchio a forza costante, per mezzo di una lamina di zinco amalgamato immersa nella soluzione di sal marino. Allora si riempie quasi completamente l'imbuto con una soluzione di cloruro potassico, e una estremità di un filo di platino messo in relazione con la lama di zinco della coppia ravvolta a spirale s'immerge nel mercurio del tubo. Chiudendo il circuito, si svolgono bolle d'idrogeno alla superficie del mercurio; in otto a dieci ore il volume del mercurio si raddoppia per la formazione dell'amalgama di potassio (Becquerel e Ed. Becquerel, *Électricité et magnétisme*, t. II, p. 103).

Faraday ha scomposto coll'elettricità l'ioduro potassico: allo stato di fusione si svolge iodio al polo positivo e il metallo va al polo negativo; in soluzione acquosa, al polo negativo si svolge idrogeno e si forma invece potassa. Si può provare la facile decomposizione di questa sostanza operando con striscie di carta amidata, inumidita con una soluzione d'ioduro di potassio; basta un solo elemento per operarne la scomposizione, e l'iodio messo in libertà al polo positivo si rende manifesto per la colorazione azzurra che produce in contatto coll'amido. Sopra questo fatto il dottore Pietro Pellaggio ha fondato un metodo molto sensibile per riconoscere piccole quantità d'iodio (*Nuovo Cimento*, t. III, serie 2ª, e *Gazzetta chimica italiana*, t. II, p. 75, 1872).

Per ciò che si riferisce ai cloruri alcalini, dobbiamo infine accennare che il signor Ch. D'Almeida (*Annales de Chimie et de Physique* [3], t. 51, p. 286) ha osservato, che per l'elettrolisi della loro soluzione acquosa si formavano clorati, perclorati ed acido cloridrico in vicinanza al polo positivo; fra i quali, i primi due composti senza dubbio sono formati per l'azione sui cloruri dell'ossigeno che si svolge per la contemporanea scomposizione dell'acqua. Il D'Almeida ha però lasciato incomplete queste esperienze.

Bario. — Bunsen (*Poggendorff's Annalen*, t. XCI, p. 619, e *Annales de Chimie et de Physique* [3], t. XLI, p. 354) ha ottenuto questo metallo per l'elettrolisi del suo cloruro in presenza dell'acqua. Per ottenere una corrente molto intensa, capace di vincere le affinità più energiche, Bunsen ha adottato la disposizione seguente: un crogiuolo di carbone riempito di acido cloridrico forma il polo positivo della pila; questo crogiuolo è collocato alla sua volta in un crogiuolo di porcellana che si scalda in un bagno maria. Nel centro del crogiuolo di carbone si colloca un piccolo vaso poroso destinato a ricevere il liquido

Digitized by Google

da decomporre; vi s'immerge una lamina di platino che forma il polo negativo. Per mezzo di questa disposizione molti metalli di difficile riduzione si depongono facilmente dalle soluzioni dei loro cloruri; adoperando una poltiglia di cloruro di bario acidulata con acido cloridrico e scaldata a 100° può aversi colla maggiore facilità un grammo di bario allo stato di amalgama.

Calcio. — Bunsen ha ottenuto il calcio sottoponendo all'elettrolisi, in presenza dell'acqua, il cloruro di esso ed operando come abbiamo descritto pel bario (*Annales de Chimie et de Physique* [3], t. XLI, p. 357). Matthiessen lo ha ottenuto per l'elettrolisi del cloruro fuso, e recentissimamente il Bunsen, che ha determinato il calorico specifico di questo metallo, se lo ha procurato appunto per l'elettrolisi del cloruro fuso (*Annalen von Poggendorff*, t. CXLI, p. 1, e *Gazzetta chimica italiana*, t. I, p. 63). Anche Fremy ed E. Becquerel avevano osservato che facendo passare la corrente elettrica attraverso il cloruro di calcio fuso vi era scomposizione e formazione di un metallo al polo negativo, il quale veniva a bruciare alla superficie del bagno liquido (Becquerel ed E. Becquerel, *Électricité et Magnétisme*, t. II, p. 109).

Le esperienze di Matthiessen relative alla scomposizione coll'elettrolisi del cloruro di calcio fuso sono pubblicate negli *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XVII (nuova serie), p. 277, e negli *Annales de Chimie et de Physique* [3], t. 44, p. 60; noi le riassumeremo in quel che segue. Facendo passare la corrente elettrica attraverso il cloruro di calcio fuso (lo stesso dicasi pei cloruri di bario e stronzio), si osserva a temperature elevatissime come a temperature più basse l'apparizione d'innumerevoli fiammelle; queste fiamme, che si mostrano ai due poli, provengono dal metallo ridotto che arriva allo stato di estrema divisione alla superficie del liquido e che brucia in contatto dell'aria. Nello stesso tempo il cloruro diventa a poco a poco basico, e bentosto si raccoglie al polo negativo una piccola quantità di calce che indebolisce la corrente, al punto che bisogna por fine all'esperienza. Dopo il raffreddamento, il contenuto del crogiuolo non racchiude globuli metallici, e solo accidentalmente si trovano pezzi del cloruro che svolgono idrogeno quando vengono inumiditi con acqua; però se, come fece Bunsen nelle sue ricerche elettrolitiche, si oppone al carbone che forma il grande elettrodo positivo un filo di ferro di alcuni millimetri di diametro come polo negativo, si giunge a ridurre il cloruro di calcio, o di stronzio, potassio o sodio con la maggiore facilità. Nondimeno l'agglomerazione del metallo in masse coerenti è sempre difficilissima, poichè sale alla superficie del liquido prima di agglomerarsi in globuli un poco voluminosi, e brucia rapidamente. Per ovviare a questo inconveniente, il Matthiessen ha ricorso a tre differenti processi. Il primo consiste nell'impiegare un filo di platino come elettrodo negativo; in tal caso il metallo fuso forma col platino una lega che si precipita in grossi globuli in fondo del cloruro fuso. Il secondo processo consiste a fondere insieme due cloruri diversi, in modo da formare un cloruro doppio, fusibile a bassa temperatura, ed è particolarmente applicabile alla riduzione dei cloruri di potassio e sodio. Il terzo processo consiste infine ad operare la riduzione del cloruro fuso immediatamente al dissotto della superficie, immergendovi un filo di ferro terminato in punta: il metallo isolato sale alla superficie e aderisce alla punta di ferro; ma preservato dall'azione dell'aria da un piccolo strato di cloruro fuso che lo ricopre come una vernice, si aggrega in globuli di una certa grossezza. Per preparare il calcio, il processo che sembra più conveniente consiste nel sottoporre all'elettrolisi un miscuglio di cloruro di calcio e cloruro di stronzio fusi; in tal caso viene scomposto prima il cloruro di calcio esclusivamente, e si può ottenere del calcio in globuli grossi quanto un pisello.

Hisinger e Berzelius fin dal 1803 avevano osservato che il cloruro di calcio in soluzione acquosa, sottoposto all'azione della corrente, e facendo uso di elettrodi di ferro, forniva al polo negativo della calce pura, mentre al polo positivo si scioglieva del ferro.

Stronzio. — Bunsen ha ottenuto con difficoltà questo metallo dal suo cloruro per mezzo della corrente col processo che gli aveva servito alla preparazione del magnesio (*Annales de Chimie et de Physique* [3], t. 41, p. 357). Secondo Matthiessen (*Op. cit.*, t. 45, p. 347), il miglior metodo per ottenere elettroliticamente questo metallo è il seguente: un piccolo crogiuolo, nel quale si colloca un piccolo vaso poroso, è riempito di cloruro di stronzio mischiato con un poco di sale ammonico, in modo che il livello del sale fuso sia più elevato nel vaso poroso che nel crogiuolo. Il polo negativo, collocato nel vaso poroso, è un filo di ferro finissimo, avvolto attorno un filo più grosso, che s'introduce dentro una canna di pipa, in modo che il filo conduttore non sorpassi che di $^1/_{10}$ di pollice l'estremità inferiore di questa canna: il polo positivo è un cilindro di ferro collocato dentro il crogiuolo e che circonda il vaso poroso. Regolando, durante l'operazione, il calore in modo che si formi una crosta alla superficie del cloruro fuso nel vaso poroso, il metallo viene a riunirsi al dissotto di questa crosta.

Magnesio. — Dei sali aloidi di questo metallo il solo cloruro allo stato fuso è stato sottoposto all'elettrolisi da Bunsen ed in seguito da Matthiessen.

Bunsen (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXII, p. 137, e *Annales de Chimie et de Phy-*

Digitized by Google

sique [3], t. 36, p. 107) per operare la scomposizione del cloruro di magnesio per mezzo della corrente della pila, si serve di un crogiuolo di porcellana alto circa dodici centimetri e largo otto centimetri. In questo crogiuolo s'introduce un diaframma di porcellana, che separa la parte superiore in due compartimenti. Con questa disposizione il cloro che si svolge in uno di questi compartimenti non può venire in contatto del magnesio. Il crogiuolo è munito di un coperchio, che si forma aggiustando colla lima un mattone quadrato ordinario. Il quale coperchio è attraversato da due buchi che servono a dar passaggio ai due poli della pila, che si formano col carbone che si adopera per fabbricare i cilindri delle pile. Per fissare questi poli nel coperchio si fa uso di piccoli conii di carbone, fra i quali s'insinuano due lamine di platino che servono a far passare la corrente. Il carbone che forma il polo negativo è munito d'incisioni dentellate e dirette obliquamente dal basso in alto. Dalle sporgenze formate da questi denti viene ad essere trattenuto il magnesio che si forma e che è più leggiero del liquido dentro il quale prende origine; senza questa disposizione esso salirebbe alla superficie e verrebbe bruciato. Per operare la scomposizione si comincia per portare al rosso il crogiuolo e il suo coperchio; in seguito lo si riempie di cloruro di magnesio fuso, preparato per la calcinazione del cloruro ammonico magnesico, si ricolloca il coperchio e si chiude il circuito. Con questo processo e con pochi elementi di Bunsen può ottenersi in poco tempo un globulo di magnesio del peso di più grammi.

Matthiessen ha dato un processo (*Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. VIII, p. 107, e *Annales de Chimie et de Physique* [3], t. 45, p. 348) per ottenere il magnesio coll'elettrolisi del suo cloruro senza bisogno di adoperare il cloruro di magnesio anidro, la cui preparazione è difficile. Si adopera un miscuglio di 3 equivalenti di cloruro potassico e di 4 equivalenti di cloruro di magnesio. Dopo avere mischiato le soluzioni nei rapporti cennati ed avere aggiunto una certa quantità di cloruro ammonico, si evapora a siccità e si fonde il miscuglio. Lo si può elettrolizzare col processo sopra descritto di Bunsen, senza bisogno di fare gl'intagli al carbone, poichè il magnesio essendo in questo caso più denso del miscuglio fuso, si raccoglie al fondo e non viene così in contatto dell'aria.

Alluminio. — Dei composti dell'alluminio coi corpi alogeni, il solo cloruro è stato sottoposto a ricerche elettrolitiche; però è stato impossibile ricavarne il metallo per l'elettrolisi della sua soluzione acquosa; e dall'altra parte, a cagione della sua volatilità non potendosi sottomettere all'azione della corrente nello stato di fusione ignea, si è ricorso al processo indiretto di elettrolizzare il cloruro doppio di alluminio e di sodio, sostanza fusibile verso 185° e fissa ad una temperatura elevata: in questo caso, il solo cloruro di alluminio è decomposto dalla corrente, mentre il cloruro sodico rimane inalterato.

H. Sainte-Claire Deville (*Annales de Chimie et de Physique* [3], t. 43, p. 24) introduce il doppio cloruro in un crogiuolo di porcellana, separato in due parti imperfettamente per mezzo di una lamina di porcellana, e lo decompone colla corrente fornita da una pila di cinque elementi, scaldando sempre di più in più per tenere ben fusa la materia che, come va decomponendosi il cloruro di alluminio, va sempre diventando meno fusibile, però senza mai sorpassare il punto di fusione dell'alluminio. Pervenuti a questo punto, si sospende l'operazione, e dopo aver tolto il diaframma e gli elettrodi, si scalda al rosso vivo; si ottiene così in fondo del crogiuolo un globulo di alluminio.

Un processo quasi identico a quello descritto da Deville fu dato quasi contemporaneamente dal Bunsen per preparare elettroliticamente l'alluminio (*Poggendorff's Annalen*; fasc. di agosto 1854).

Cromo. — Bunsen (*Poggendorff's Annalen*, t. XCI, p. 619) ha esaminato l'azione della corrente elettrica sulla soluzione di cloruro cromico; egli ha trovato che, operando con una corrente d'una intensità costante, può ottenersi dell'idrogeno, dell'ossido di cromo, dell'ossidulo di cromo, o del cromo metallico, secondo la sezione dell'elettrodo ove si opera la riduzione; inoltre in questa esperienza bisogna tener conto della concentrazione della soluzione; infatti, supponendo che nell'elettrolisi del cloruro cromico resti costante l'intensità della corrente e resti uguale la superficie degli elettrodi, se si aumenta a poco a poco la proporzione del cloruro cromico nella soluzione, si perviene ben tosto ad un punto da cui comincia a mostrarsi il metallo libero allato dell'ossidulo, e si depone bentosto esclusivamente. Adottando la disposizione descritta pel bario e operando con una soluzione di cloruro cromoso, contenente cloruro cromico, si può ottenere il cromo metallico in lamine di più di 50 millimetri quadrati; diminuendo gradatamente l'intensità della corrente, la riduzione del metallo cessa a poco a poco, ed è sostituita dalla produzione dell'ossidulo di cromo anidro.

Manganese. — Operando come pel cromo il Bunsen è anche riuscito ad ottenere, coll'elettrolisi della soluzione acquosa del cloruro manganoso, il manganese nello stato di lamine metalliche di più di 100 millim. quadrati; oppure, con una corrente di poca intensità, dell'ossido nero manganoso-manganico (*loco citato*, p. 356).

In modo simile alle soluzioni precedentemente esaminate si comportano, generalmente parlando, quelle dei sali aloidi degli altri metalli, quali sono il

ferro, il zinco, il cadmio, il niccolo, il cobalto, lo stagno, il piombo, l'antimonio, il mercurio, l'argento, il rame, l'oro, il platino, ecc.; noi perciò non istaremo ad esaminare distesamente il comportamento di tutti i composti alcoli dei detti metalli colla corrente elettrica, bastandoci sapere ch'essi si conducono a somiglianza dei composti simili. Accenneremo solo i fatti più importanti.

L'*ioduro di piombo* fuso si scompone in ioduro al polo positivo e piombo al negativo. Il *cloruro*, pure fuso, dà piombo al polo positivo e cloro al negativo, se l'elettrodo è di carbone; se è di platino, si forma cloruro di questo metallo (Faraday). Il *protocloruro di stagno* è scomposto in stagno metallico e percloruro di stagno che si svolge in vapore (Faraday). Il *cloruro di argento* fuso è scomposto in cloro ed argento; se gli elettrodi sono formati di argento, quello positivo perde tanto argento quanto se ne accumula sul negativo, e non si svolge cloro (Faraday).

Da una soluzione di *protocloruro di ferro* si depone dell'ossido di ferro magnetico al polo negativo (H. Davy). Soluzioni concentrate di *cloruro di rame* e *cloruro d'oro* danno, con una debole corrente, insieme al metallo, dell'idrogeno al polo negativo. Il *cloruro di rame* fuso è scomposto in rame e cloro (H. Buff, *Jahresbericht* 1849, p. 36). La soluzione concentrata di *cloruro ferrico* dà cloruro ferroso al polo negativo (H. Buff, *loco citato*, p. 37). Il *cloruro di cerio* fuso in un crogiuolo di porcellana dà al polo negativo del cerio metallico allo stato di una polvere nera, insieme a laminette rossastre di un ossicloruro di cerio. Una soluzione concentrata del medesimo cloruro, scomposta da una batteria di tre elementi di Bunsen, dà cloro al positivo e un deposito d'idrato ceroso-cerico al polo negativo (Erk, *Bulletin de la Société chimique*, 2° sem. 1871, p. 87). Dobbiamo infine accennare che il *cloruro antimonioso* privo di acido cloridrico pare che non conduca la corrente; in soluzione cloridrica sembra che sia scomposto facilmente (Faraday, Buff). Il cloruro fosforico e l'ossicloruro di fosforo, scaldati anche sino al punto di ebollizione, non conducono la corrente (Buff, *Jahresbericht* 1859, p. 57).

Accenneremo ancora in questo luogo che la soluzione acquosa di *cianuro potassico* dà idrogeno e potassa al polo negativo; al polo positivo non si svolge ossigeno, ma il liquido diventa bruno. Il cianuro potassico fuso è scomposto facilmente (Faraday).

Cloruro ammonico. — Il cloruro ammonico è una delle sostanze che per le prime furono sottoposte all'azione della corrente elettrica. Esso si decompone in modo simile ai cloruri alcalini ed alcalino-terrosi, svolgendo cloro al polo positivo e trasportandosi il gruppo NH^4 al polo negativo; questo gruppo molecolare, se incontra al polo negativo del mercurio, vi si scioglie formando amalgama di ammonio; in caso diverso si scompone in ammoniaca e idrogeno. L'elettrolisi del cloruro ammonico inumidito fu per la prima volta operata da Davy ed in seguito da Gay-Lussac e Thenard (*Expériences physiques et chimiques*, t. I, p. 60), i quali ottennero in tal modo l'amalgama di ammonio. Anche prima di loro però Boeckmann (*Annales de Chimie*, t. 41, p. 311) e Berzelius ed Hisinger (*ibid.*, t. 51, p. 167) avevano esaminato l'azione della corrente sul cloruro di ammonio in soluzione acquosa; questi due scienziati adoperando reofori di ferro ed una pila a colonna di 27 paia di placche di rame e zinco, ottennero dell'idrogeno e dell'ossido di ferro.

Col cloruro ammonico in soluzione concentrata e i reofori di platino si ottiene al polo positivo del cloruro di azoto, prodotto dell'azione del cloro sul cloruro ammonico, il quale, trascinato dall'ossigeno, viene a produrre delle piccole esplosioni alla superficie del liquido, se vi si depone dell'essenza di trementina.

Idracidi. — L'*acido cloridrico* in soluzione concentrata è facilmente e nettamente scomposto dalla corrente elettrica; il cloro si svolge al polo positivo e l'idrogeno al polo negativo (Faraday); quando però la soluzione è molto diluita, al polo positivo si svolge allora, insieme al cloro, dell'ossigeno, e si forma dell'acido perclorico allo stesso polo (Riche). Quanto maggiore è l'intensità della corrente, tanto più ossigeno si svolge (Matteucci); se il polo positivo consta di oro, argento, rame, ferro, ecc., allora si forma un cloruro che, ad eccezione di quello di argento, si scioglie nel liquido; anche gli elettrodi di platino sono alla lunga disciolti.

L'*acido bromidrico acquoso* è scomposto in idrogeno che si svolge al polo negativo e in bromo che si scioglie al polo positivo.

L'*acido iodidrico* si elettrolizza pure facilmente e dà al polo positivo dell'iodio, il quale, secondo la maggiore e minore concentrazione della soluzione, è accompagnato da una quantità più e meno grande di ossigeno.

Quanto più diluito è l'acido e quanto più intensa è la corrente, tanto maggiore è la quantità di ossigeno che si svolge (Matteucci).

L'*acido fluoridrico* anidro è scomposto dalla corrente; al polo negativo si svolge idrogeno, e al polo positivo il platino è intaccato con formazione di una sostanza bruna, probabilmente fluoruro di platino (H. Davy).

L'*acido acquoso* non è decomposto senza che l'acqua in cui è disciolto non si scomponga contemporaneamente (Faraday).

Gay-Lussac, nelle sue importanti ricerche sull'*acido cianidrico*, sottopose anche quest'acido all'azione della corrente elettrica ed osservò che, soprattutto

Digitized by Google

quando contiene un poco di acido solforico, si elettrolizza facilmente e dà al polo negativo la quantità normale d'idrogeno, mentre il cianogeno si scioglie al polo positivo.

Dobbiamo infine accennare che, secondo l'ipotesi di Faraday e Matteucci, nell'azione della corrente sulle soluzioni degl'idracidi, questi sono direttamente scomposti, mentre che, secondo l'ipotesi di Connell, è l'acqua quella che viene realmente scomposta, e l'ossigeno nascente che si forma così reagendo al polo positivo sopra l'idracido, ricostituisce l'acqua mettendo in libertà il corpo alogeno. Però non sono conosciute esperienze atte a risolvere tale questione, e non è improbabile che avvengano ambedue le reazioni contemporaneamente.

II. Elettrolisi degli ossidi, degli idrati, dei solfuri e dei solfidrati. — Noi esamineremo questo argomento dividendolo in tre parti principali, cioè: elettrolisi dell'acqua, elettrolisi degli ossidi e degli idrati metallici, e più particolarmente di quelli alcalini ed alcalino-terrosi, ed elettrolisi dei composti dello zolfo coi metalli.

Acqua. — Nicholson e Carlisle, come già abbiamo accennato, mostrarono pei primi in modo netto che l'acqua attraversata dalla corrente elettrica si separa nei suoi due elementi, idrogeno, che va al polo negativo, ed ossigeno, che va a quello positivo (*Annalen der Physik von Gilbert*, t. VI, p. 350). Dopo quel tempo, l'azione della corrente elettrica sull'acqua è stata argomento di numerose e svariate ricerche per parte di molti scienziati, le quali tendono a mostrare che l'acqua assolutamente pura non è attraversata e perciò non è scomposta dalla corrente, e che per operarne l'elettrolisi bisogna che essa contenga in soluzione delle sostanze estranee, sia, per esempio, dell'acido solforico, sia un sale qualunque.

Il primo fatto che si credette di avere osservato nella decomposizione elettrolitica dell'acqua fu che ne prendessero nascimento delle sostanze acide ed alcaline (*Nicholson's Journal*, t. IV, p. 183); il quale fatto fu, fra gli altri, confermato da Cruikshank (*Annales de Chimie*, t. 37, p. 233) e da Brugnatelli (*Phil. Mag.*, t. IX, p. 181); però Simon lo contraddisse (*Annalen der Physik von Gilbert*, 1805), e H. Davy mostrava certamente che era erroneo (*Bakerian Lecture*, 1806). Operando l'elettrolisi dell'acqua in vasi di vetro, agata, oro, ecc., il Davy osservò che nel primo caso si forma soda realmente al polo negativo, e si mette in libertà del cloro al polo positivo, ma che tali sostanze provengono dalla scomposizione del cloruro sodico che si adopera come fondente nella preparazione del vetro; in vasi d'oro non si presentano più le dette sostanze, ma si ottiene invece del nitrato ammonico, ossia dell'ammoniaca al polo negativo e dell'acido nitrico al polo positivo; la formazione dei quali doveva essere attribuita all'azoto atmosferico che si trova sciolto nell'acqua, il quale, combinandosi coll'idrogeno al polo negativo, forma ammoniaca, e, combinandosi coll'ossigeno e cogli elementi dell'acqua al polo positivo, forma acido nitrico. E che questa interpretazione sia giusta, lo dimostrò Davy operando la scomposizione dell'acqua in un vaso d'oro ed escludendo con una corrente d'idrogeno l'aria atmosferica; in tali condizioni l'acqua gli fornì esclusivamente idrogeno ed ossigeno. La decomposizione dell'acqua può subire inoltre delle notevoli variazioni, secondo la natura degli elettrodi che si adoperano, e secondo le sostanze che essa può contenere disciolte. La scomposizione dell'acqua acidulata è sempre accompagnata da formazione d'ozono e d'acqua ossigenata, la cui proporzione è tanto maggiore quanto più bassa è la temperatura alla quale si opera: se l'acqua contiene poi sciolte delle sostanze ossidabili, allora una parte ed anche tutto l'ossigeno può venire assorbito, ed allora si svolge il solo idrogeno al polo negativo, come ha osservato E. Becquerel per l'acqua contenente in soluzione del solfato ferroso; al polo positivo, in questo caso, si forma solfato basico di ferro: inversamente, se l'acqua contiene in soluzione un corpo capace di assorbire l'idrogeno nascente, allora lo svolgimento gasoso diminuisce o cessa al polo negativo, e si raccoglie del solo ossigeno al polo positivo.

Per ciò che si riferisce all'azione degli elettrodi, il platino ed il palladio principalmente assorbono dell'idrogeno; inoltre, il platino e l'oro, che sono metalli inossidabili, subiscono pure una strana modificazione al polo positivo, poichè fissano dell'ossigeno e sembra anzi che si ossidino; infatti, se lamine di questi metalli che hanno servito da polo positivo si passano a polo negativo, allora la loro superficie perde lo splendore e si ricopre di uno strato polveroso del metallo ridotto (De la Rive).

Secondo Rundspaden, il platino non è ossidato, ma l'oro come polo positivo lo è invece facilmente, e si depone un idrato aurico della composizione $Au^2O^3,3H^2O$ (*Zeitschrift*, 1870, p. 51).

Il carbonio, adoperato come polo positivo nella scomposizione dell'acqua acidulata con acido solforico, si ossida anch'esso, secondo Faraday, ed al polo positivo si svolge ossido di carbonio ed anidride carbonica; l'antimonio, adoperato pure come polo positivo, si ricopre di sottossido, e come polo negativo sembra che dia un composto bruno che è una combinazione di antimonio e d'idrogeno. Se si versa mercurio sotto l'acqua acidulata e si fa passare in esso l'elettrodo negativo di platino, mentre quello positivo è immerso nell'acqua, allora, secondo Grove, l'elettrodo negativo viene amalgamato ed il mercurio acquista il potere di amalgamarsi col platino, il ferro

Digitized by Google

e l'acciaio; effetto che forse è dovuto a tracce di metalli alcalini, o d'idrogeno, che il mercurio ha assorbito per effetto dell'elettrolisi.

Il tellurio, adoperato come elettrodo negativo, è trasformato in idrogeno tellurato, il quale sciogliendosi nell'acqua, è scomposto dall'ossigeno separato al polo positivo, con deposito di tellurio in fiocchi bruni (Magnus, *Poggendorff's Annalen*, t. 17, p. 521). Ritter, che pel primo aveva fatta quest'esperienza, aveva considerato quel deposito come un tellururo d'idrogeno. Un simile risultato forniscono il selenio ed il solfo attaccati al polo negativo. Becquerel ha esaminato questo fenomeno nel caso del solfo (*Comptes rendus*, t. LVI, p. 238, 1863). Quando si fa passare una corrente di forza media, per mezzo di due lamine di platino, attraverso ad acqua distillata, in fondo alla quale si trova del solfo nativo in piccoli pezzi, evitando il contatto del solfo cogli elettrodi, è scomposta l'acqua sola e il solfo resta inalterato; se però si stabilisce il contatto degli elettrodi col solfo, l'acqua continua ad essere decomposta, ma l'ossigeno e l'idrogeno allo stato nascente, nei punti di contatto, agiscono sul solfo e le sostanze che esso contiene allo stato di combinazione o di miscuglio, e ne risulta, dal lato del polo positivo dell'acido solforico, e dal lato di quello negativo dell'idrogeno solfurato e dei solfidrati di soda, calce o stronziana, secondo la natura del solfo nativo. Scomponendo l'acqua con elettrodi d'argento, al polo positivo si forma perossido d'argento (Wöhler), la cui formazione, secondo una serie di belle esperienze dovute a Rondspaden (*Zeitschrift*, 1870, p. 49), è dovuta all'azione dell'ozono sull'elettrodo.

L'*acqua ossigenata* è stata elettrolizzata da Thenard, e fornisce la quantità normale d'idrogeno al polo negativo.

Ossidi e idrati. — Le prime esperienze su questo argomento furono fatte da H. Davy e pubblicate nel 1807 (*Phil. Trans.*, 1807, p. 2, e *Annales de Chimie*, t. 68, p. 203, 1808). Esse sono relative alla potassa, alla soda, alla barita e alla stronziana.

Davy sottopose prima, senza alcun risultato, all'azione della corrente la potassa e la soda in soluzione acquosa; in seguito adoperò queste sostanze in fusione, ma non potè esaminare i prodotti della scomposizione, perchè il metallo alcalino, appena messo in libertà, bruciava all'aria producendo una specie di scintillamento sulla massa fusa. Adoperò allora la potassa e la soda allo stato solido e inumidite con acqua per renderle conduttrici; in questo modo si svolge ossigeno al polo positivo, e a quello negativo si ottiene dell'idrogeno insieme a globuli del metallo fuso. Il metallo alcalino si trasforma però facilmente in contatto dell'aria; per poterlo raccogliere bisogna adoperare del mercurio al polo negativo, come fu suggerito da Seebeck (*Annales de Chimie*, 1808, maggio), il quale allegandosi col metallo appena messo in libertà, impedisce la sua facile trasformazione. Anche Gay-Lussac e Thenard scomposero colla loro potente batteria la potassa e la soda; queste sostanze in tali condizioni si scaldano, si fondono e si scompongono colla più grande facilità, il potassio e il sodio che ne risultano bruciano di mano in mano che vanno producendosi, formando un getto infiammato che imita un giuoco di artificio, e solo quando l'azione della pila è rallentata può ottenersene qualche globulo. La barita e la stronziana inumidite d'acqua producono, secondo Davy, infiammazione al polo negativo (*Annales de Chimie*, 1808, t. 68, p. 271). Gay-Lussac e Thenard, nelle loro ricerche fisico-chimiche (t. I, p. 49), sottomisero la barita fusa all'azione delle loro grandi batterie: allora si slanciano delle scintille dalla sua superficie verso il filo negativo e spariscono formando un fumo molto acre e dannoso da respirare; stabilendo però per mezzo del mercurio una comunicazione fra la base e il filo negativo, si ottiene prontamente un'amalgama che scompone l'acqua con effervescenza. La stronziana e la calce, sottomesse direttamente all'azione della batteria, non diedero a Gay-Lussac e Thenard segni evidenti di scomposizione; però non osservarono lo stesso adoperando del mercurio al polo negativo; in questo caso ottennero prontamente delle amalgame che, proiettate nell'acqua, la scomponevano rendendola alcalina. La magnesia resiste all'azione più energica della grande batteria di Gay-Lussac e Thenard anche adoperando il mercurio. Davy però, operando con idrato di magnesio impastato con l'acqua e coll'aiuto del calore, riuscì ad avere l'amalgama di magnesio. Davy tentò invano di scomporre l'alluminio per l'azione combinata dell'elettricità e del mercurio.

Per ciò che si riferisce all'azione della corrente sopra gli ossidi di altri metalli, aggiungiamo che Faraday osservò che l'*ossido di piombo* fuso fornisce ossigeno al polo positivo e piombo metallico al polo negativo; Becquerel, elettrolizzando una soluzione potassica di litargirio, separata con un diaframma poroso dall'acido nitrico, ottenne del perossido di piombo cristallizzato e idrato.

Faraday per l'azione della corrente sull'*ossido di antimonio* fuso ottenne antimonio metallico al polo negativo, mentre l'ossigeno che si svolge al polo positivo convertiva l'ossido di antimonio in acido antimonico infusibile.

Secondo Lapschin e Tichanowitsch (*Jahresbericht* 1861, p. 51), l'*ossido di zinco* secco e scaldato fortemente è decomposto energicamente con una pila di 370 elementi di Bunsen, e lo zinco brucia al polo negativo; la scomposizione succede ancora con 60 elementi, ma con 20 elementi l'azione è molto lenta.

L'*ossido di bismuto* non conduce la corrente che quando è fuso; allora si svolge ossigeno al polo positivo e si depone il bismuto al polo negativo; se quest'ultimo è di platino, si forma bismuturo di platino fusibile (Burkhard, *Bulletin*, maggio 1870, p. 35).

Da tutti questi fatti risulta che nella composizione di un ossido o di un idrato metallico il metallo va sempre al polo negativo, e l'ossigeno o l'ossigeno e l'idrogeno al polo positivo.

Solfuri e solfidrati. — H. Buff ha pubblicato delle esperienze importanti sulla elettrolisi dei solfuri alcalini (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, Suppl. IV, p. 257, e *Jahresbericht* 1866, p. 83). Egli ha sottoposto all'azione della corrente elettrica una soluzione concentrata di pentasolfuro sodico contenuta in un tubo ad U, e coperta in una delle branche del tubo con acqua bollita; operando con elettrodi di platino, dei quali il negativo s'immerge direttamente nella soluzione del solfuro e il positivo nell'acqua soprastante. In sul principio al polo negativo non si osserva nessun mutamento nè svolgimento gasoso; dopo il liquido si scolora e comparisce subito l'idrogeno sul filo di platino: al polo positivo in principio si svolge ossigeno, e contemporaneamente al limite dell'acqua colla soluzione del pentasolfuro si separa solfo; in seguito questa separazione di solfo si osserva nell'elettrodo stesso insieme a svolgimento d'idrogeno solfurato. Aggiungendo un poco di soda caustica all'acqua nella quale s'immerge il polo positivo, allora nel limite fra l'acqua e la soluzione del pentasolfuro non si depone più solfo, e il colore giallo del polisolfuro sodico si estende sino in vicinanza del polo, nel quale il solfo si rende allora libero. Da queste esperienze Buff deduce che per l'azione della corrente i solfuri alcalini si scompongono portandosi il potassio al polo negativo, e tutto il solfo al polo positivo.

Lapschin e Tichanowitsch (*Jahresbericht* 1861, p. 54) hanno esaminato l'azione della corrente sopra altri solfuri metallici. Sul *solfuro di antimonio* 40 elementi di Bunsen agiscono energicamente; con 10 elementi vi è ancora scomposizione ma solo colla massa calda; il solfo si separa al polo positivo e si infiamma (vedi pure Burkhard, *Bulletin*, 1870, maggio, p. 35). Sul *solfuro di arsenico* (realgar) agiscono soltanto 260 elementi, e le due parti costituenti, solfo ed arsenico, diventando libere, bruciano istantaneamente.

Becquerel (*Comptes rendus*, t. 56, p. 238) ha pure studiato l'azione della corrente sopra altri solfuri posti sotto uno strato d'acqua e messi in contatto coi reofori di platino. Il cinabro e il solfuro di argento sono ridotti con formazione d'idrogeno solforato ed anche di solfidrati delle basi che possono contenere. I solfuri che possono trasformarsi in solfuri basici, come quelli di piombo e di ferro, si comportano diversamente, trasformandosi appunto in composti più solfurati; ciò si presenta in modo notevole col rame piritoso, doppio solfuro di rame e ferro, il quale in poco tempo (sopratutto aggiungendo all'acqua un poco di alcali) si trasforma in persolfuro di rame iridato, simile in tutto a quello naturale. Il solfuro di carbonio, il quale gode della proprietà di sciogliersi un poco nell'acqua, dà, nelle stesse condizioni, al polo positivo acido solforico ed acido carbonico, e al polo negativo acido solfidrico, idrogeni carbonati ed anche dei solfidrati.

Il *solfuro di rame* agglutinato dal cotone conduce la corrente senza essere scomposto (Burkhard, *Bulletin*, maggio 1870, p. 36).

Il *solfuro di ammonio* in soluzione acquosa fu sottoposto all'elettrolisi da P. L. Simon (*Journal de Gilbert*, 1801, e *Annales de Chimie*, t. 41, p. 106); adoperando fili di platino si forma al polo positivo solfo e acido solforico e si svolge un gas (ossigeno), e al polo negativo si forma idrogeno solfurato.

III. **Elettrolisi degli ossiacidi e dei loro sali.** — Noi esamineremo successivamente l'azione della corrente sopra gli acidi, sopra i sali dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi, e sopra i sali dei metalli pesanti.

Acidi. — L'*acido solforico* diluito conduce molto bene la corrente, e adoperando elettrodi di platino dà idrogeno al polo negativo e ossigeno al polo positivo; in questa reazione, come vedremo ancora meglio in seguito, si ammette che per effetto della corrente l'acido solforico sia scomposto in modo che l'idrogeno si accumuli al polo negativo e sia trasportato al polo positivo il gruppo SO^4 (residuo alogenico dell'acido solforico, secondo la nomenclatura introdotta dal prof. Cannizzaro), il quale essendo poco solubile, si scompone in contatto dell'acqua in SO^3, che con H^2O rigenera acido solforico primitivo, ed in O, che si svolge allo stato libero; oppure può dirsi che il gruppo SO^4 scomponga l'acqua prendendo l'idrogeno e costituendo acido solforico, mentre l'ossigeno dell'acqua vien posto in libertà. Da ciò risulta che l'acido solforico diluito, quando viene attraversato dalla corrente, non subisce alcun mutamento reale; solo vi è accumulo dell'acido al polo positivo.

Bourgoin è stato condotto ad ammettere (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 12, 1869, p. 434) che non è il solo acido che si decompone, nel modo come è stato sopra accennato, ma che si decompone contemporaneamente dell'acqua, o, meglio, che l'azione elettrolitica non si esercita sulla molecola H^2SO^4, ma sul gruppo molecolare $H^2SO^4 + 2H^2O$ che sussisterebbe nella soluzione.

Nella scomposizione dell'acido solforico diluito colla corrente, oltre all'ossigeno e all'idrogeno, si forma pure dell'ozono e dell'acqua ossigenata.

L'acido solforico concentrato dà sempre ossigeno al polo positivo, ed al polo negativo un deposito di solfo insieme a idrogeno, esente d'idrogeno solforato (Faraday). Secondo A. Brester (*Jahresbericht* 1866, p. 85), l'idrogeno che si svolge nell'elettrolisi dell'acido solforico di Nordhausen, che da Osann (*Jahresbericht* 1857, p. 81; 1858, p. 64, e 1864, p. 124) era stato considerato come una modificazione allotropica, contiene dell'idrogeno solfurato e dà colla soluzione del solfato argentico un precipitato di solfuro di argento. P. L. Simon (*Annales de Chimie*, t. 41; 106, p. 802) ha pure ottenuto dell'idrogeno solforato, nell'elettrolisi dell'acido solforico, insieme ad un deposito di solfo. L'*anidride solforica* non conduce l'elettricità.

La soluzione acquosa di *anidride solforosa* sottoposta all'elettrolisi dà ossigeno e acido solforico al polo positivo, e idrogeno e solfo al polo negativo: l'ossigeno e l'idrogeno che dovrebbero svolgersi sono in parte adoperati, il primo per trasformare l'acido solforoso in solforico al polo positivo, il secondo per ridurre il solfo al negativo. La presenza dell'acido solforico agevola l'elettrolisi dell'acido solforoso (Faraday).

L'*acido nitrico* concentrato conduce bene la corrente, e dà ossigeno al polo positivo, mentre al polo negativo, per l'azione riducente dell'idrogeno che dovrebbe svolgersi, si forma acido nitrico, e finalmente del biossido di azoto. L'acido molto diluito dà dell'idrogeno al polo negativo, la cui quantità cresce colla intensità della corrente e la quantità di acqua (Faraday). Secondo A. Brester (*Jahresbericht* 1866, p. 85), l'acido nitrico al polo negativo (formato di platino o carbone) non svolge gas e si trasforma in ammoniaca.

Coll'acido nitrico fumante adoperando elettrodi di platino, non vi ha in principio svolgimento gasoso in nessuno dei due poli; al positivo l'acido iponitroso si trasforma in nitrico, al negativo in ammoniaca (Brester, *loco citato*).

Secondo Maumené (*Bulletin de la Société chimique*, t. 12, p. 435), l'acido nitrico in soluzione diluita si concentra al polo positivo, ed al polo negativo si svolge prima idrogeno; poi questo gas è successivamente sostituito dai vapori nitrosi, dal biossido di azoto, dal protossido di azoto e dall'azoto; alla fine dell'operazione il compartimento negativo racchiude nitrato ammonico. Lo stesso autore ammette che in queste condizioni l'azione elettrolitica si esercita sul gruppo molecolare $AzHO^3 + H^2O$.

Una soluzione acquosa di 1 parte di *acido iodico* e 10 parti d'acqua dà ossigeno al polo positivo, in quantità eguale a quello che si forma nell'elettrolisi dell'acqua, e dell'iodio insieme a idrogeno al polo negativo; si può perciò ammettere che sia scomposta l'acqua e che l'idrogeno sia in parte adoperato per ridurre al polo negativo l'acido iodico (Connell, Magnus). Questa supposizione è confermata da una esperienza di H. Buff, il quale, avendo elettrolizzato acido iodico separato da uno strato di acqua pura dal polo negativo, ha osservato che a questo polo si svolgeva esclusivamente dell'idrogeno senza iodio.

L'*acido clorico* in soluzione dà idrogeno al polo negativo e cloro e ossigeno al polo positivo, mentre contemporaneamente si forma acido perclorico.

Una soluzione concentrata di *acido fosforico* attraversata dalla corrente viene scomposta con riduzione di fosforo al polo negativo, e quindi con formazione di fosfuro di platino o di rame, secondo la natura del metallo adoperato per elettrodo (Davy). Al polo positivo si svolge ossigeno.

L'*acido arsenico* fuso non si elettrolizza e non conduce l'elettricità; in soluzione acquosa dà un abbondante deposito di arsenico metallico al polo negativo (Faraday).

L'*acido arsenioso* in soluzione acquosa è decomposto con svolgimento d'idrogeno arsenicale (Bischof, *Karstner Archiv.*, t. 6, p. 438).

L'*acido molibdico* allo stato solido non conduce la corrente, ma allo stato fuso la conduce molto bene e si elettrolizza scomponendosi in ossigeno ed in ossido di molibdeno, il quale combinandosi all'eccesso dell'acido molibdico forma un ossido salino (Buff, *Jahresbericht* 1859, p. 87).

L'*acido vanadico* si comporta in modo simile all'acido molibdico (Buff).

L'*acido cromico anidro* (CrO^3) fuso fuori del contatto dell'aria conduce la corrente ed è scomposto probabilmente in ossigeno ed ossido cromico; però questa scomposizione dovuta alla corrente non può separarsi da quella simile che produce il solo calore (Buff, *loco citato*).

L'*acido borico* in soluzione non si elettrolizza, secondo Bourgoin, e secondo Lopachin e Tichanowitsch (*Jahresbericht* 1861, p. 51) l'anidride borica fusa non conduce nemmeno la corrente fornita da una pila di 950 elementi di Bunsen e non subisce alcuna modificazione.

Non trascuriamo però di osservare che Davy (*Annales de Chimie*, t. 68, p. 274, 1808) dice che l'acido borico inumidito dà al polo negativo una materia combustibile di colore oscuro, che potrebbe bene essere stata del boro, ed altrove, che sottomettendo dell'acido borico, compreso fra due lamine di platino, all'azione di una pila di 500 paia di dischi, subito si forma sulla superficie negativa una materia bruno-oliva, che cresce gradatamente di grossezza e finisce per parere interamente nera.

La *silice* fu sottoposta da Davy all'azione della corrente formata da una pila di un gran numero di elementi, ma non diede a questo scienziato alcun risultato. Becquerel ha ottenuto del silicio per l'a-

Digitized by Google

zione della corrente sopra una soluzione di silice gelatinosa in acido cloridrico contenente ferro, e Lopschin e Tichanowitsch hanno operato con una fortissima pila la riduzione della silice polverosa.

Sali alcalini ed alcalino-terrosi. — I sali alcalini ed alcalino-terrosi in soluzione acquosa sono scomposti dalla corrente, svolgendo idrogeno al polo negativo ed ossigeno al positivo nel rapporto per formare acqua; contemporaneamente si osserva un accumulo di base al polo negativo ed un accumulo di acido al polo positivo. Si può ammettere che qui le cose si passino precisamente come per gli acidi, cioè che il sale venga scomposto in metallo ed in residuo alogeno dell'acido; quest'ultimo, al polo positivo, scompone l'acqua per appropriarsi l'idrogeno e ricostituire l'acido, e quindi si svolge ossigeno, mentre il metallo reagendo, al polo negativo, sull'acqua, svolge idrogeno e forma un idrato. In ultima analisi, nel caso più generale è l'acqua che viene scomposta.

Adoperando i sali allo stato di fusione, oppure sali insolubili, la reazione è, come vedremo, diversa.

Le prime esperienze elettrolitiche sui sali potassici sono dovute a Hisinger e Berzelius (1803), i quali, facendo attraversare una soluzione di *solfato potassico*, ottennero, operando con elettrodi di oro, la separazione dell'alcali al polo negativo e dell'acido al positivo; con elettrodi di argento, potassa al polo negativo e solfato argentico al positivo; con un elettrodo di zinco al polo positivo e di ferro al negativo, osservarono uno svolgimento gasoso al polo negativo, mentre il polo positivo veniva ossidato; infine adoperando elettrodi di piombo ebbero idrogeno al polo negativo e ossigeno con formazione di biossido di piombo al polo positivo.

Il *solfato acido di potassa* è pure elettrolizzato in modo simile (Faraday). Il *nitrato potassico* in soluzione acquosa conduce benissimo la corrente, svolgendo quasi la quantità teoretica d'idrogeno al polo negativo (Faraday), nel quale si forma pure dell'ammoniaca (Daniell). Adoperando elettrodi di ferro al polo positivo, non vi è svolgimento gasoso (ossigeno), ma invece si scioglie l'elettrodo.

L'*arseniato di potassa* in soluzione acquosa è facilmente scomposto con separazione di arsenico al polo negativo (Bischof). L'*allume* in soluzione acquosa è pure decomposto dalla corrente (Davy).

Coi *sali sodici* in soluzione si hanno gli stessi risultati che coi sali potassici; il *fosfato sodico* in soluzione dà soda e acido fosforico (H. Davy).

Per i *sali ammonici* Berzelius ed Hisinger col *solfato* in soluzione acquosa ed un eccesso di acido ottennero idrogeno al polo negativo ed ossigeno al positivo, mentre che vi è accumulo di base al primo e di acido al secondo (Bourgoin, *Bulletin de la Société chimique*, t. II, p. 39); col *cianuro*, adoperando elettrodi di ferro, osservarono la formazione di cianuro ferrico con un eccesso di ossido al polo positivo.

Seebech (*Journal de Gehlen*, 1808) per l'elettrolisi del carbonato ammonico inumidito, e adoperando del mercurio al polo negativo, ottenne amalgama di ammonio; al polo positivo deve svolgersi un miscuglio di ossigeno e di anidride carbonica.

Il *fosfato* o il *borato ammonico* in soluzione acquosa svolge idrogeno al polo negativo, e con elettrodi di ferro si forma fosfato o borato ferrico al polo positivo (Hisinger e Berzelius).

Il *nitrato ammonico* in soluzione svolge idrogeno mischiato ad azoto al polo negativo, e ossigeno al positivo (Faraday). Cogli elettrodi di ferro al polo positivo si scioglie il metallo, ed al polo negativo si svolge idrogeno e si accumula ammoniaca (Berzelius ed Hisinger).

Col *solfato di magnesia* inumidito, adoperando mercurio, al polo negativo si forma amalgama di magnesio (H. Davy). Il *solfato di barita* e quello di *stronziana*, con una forte corrente, danno sensibilmente acido solforico al polo positivo, e barita (o stronziana) al polo negativo. Il *nitrato di barita* sciolto nell'acqua è scomposto, accumulandosi ai due poli l'acido e la base.

Per quanto riguarda i sali alcalini allo stato di fusione, il *clorato potassico* dà al polo positivo un miscuglio di cloro e ossigeno, e del potassio al polo negativo, il quale si combina col platino (Brester, *Jahresbericht* 1866, p. 86). Il *cromato acido di potassa*, secondo Buff (*Jahresbericht* 1859, p. 38), si comporta in modo che la forza scomponente agisce sulle due parti costituenti del sale fuso, cioè cromato neutro ed anidride cromica; il primo si scompone in CrO^5 e K^2, e la seconda in O^3 e Cr^2O^3.

Col *solfato di soda fuso* si forma sodio al polo negativo (Brester, *loco citato*). Col *borace* si svolge ossigeno al polo positivo, e si depone boro al polo negativo; il boro deve attribuirsi ad un'azione secondaria, onde dovrebbe formarsi sodio al polo negativo, il quale riduca l'acido borico (Faraday).

Il *nitrato ammonico* fuso dà idrogeno mischiato con azoto al polo negativo (Faraday).

Gerardin (*Comptes rendus*, t. 53, p. 727), avendo fatto numerose esperienze sulla elettrolisi dei sali potassici e sodici allo stato di fusione ignea, ha dedotto la legge generale che nell'elettrolisi di questi sali il solo ossigeno si porta al polo positivo, e i due radicali dell'acido e della base vanno al polo negativo; secondo le sue esperienze, inoltre, la presenza di un eccesso di alcali non cambia il risultato, ma dà solo maggior fusibilità e conducibilità; per lo più basta una pila da 1 a 4 elementi di Bunsen. Le esperienze del Gerardin sono relative ai borati, silicati, zincati, stannati, cromati, manganati, titanati, molibdati,

uranati, alluminati, arseniati, arseniti, antimoniati, fosfati, solfati, carbonati e nitrati, ed in tutti i casi al polo positivo si svolge solo ossigeno.

I soli clorati fanno eccezione, svolgendo al polo positivo ossigeno e cloro insieme; però quest'ultimo potrebbe essere dovuto alla elettrolisi del cromo che si forma per la scomposizione del clorato col calore. I corpi che si rendono insieme al polo negativo sono, secondo l'autore, allo stato di miscuglio e non di combinazione, come sembra risultare dall'assenza dell'idrogeno fosforato e silicato nell'elettrolisi dei fosfati e silicati addizionati di potassa, la quale è sempre idrata.

Sali metallici. — Noi non indicheremo qui tutti i particolari relativi a questa parte importante dell'elettrolisi delle sostanze saline. In generale si può ammettere che tutti i sali metallici e tutti gli acidi si comportino, relativamente alla corrente elettrica, nello stesso modo, dividendosi in due gruppi, uno che va al polo negativo, che è rappresentato dall'idrogeno o dal metallo, l'altro che va al polo positivo, e che è costituito dal residuo alogeno dell'acido (corpo alogeno nel caso degl'idracidi e dei sali aloidi). Ciò posto, nel caso di sali che scompongono l'acqua alla temperatura ordinaria, operando in soluzione, al polo negativo non si ha mai il metallo libero, ma invece idrogeno e accumulo di base, mentre nel caso di altri metalli, se non vi è in presenza un acido, il metallo si depone allo stato libero al polo negativo. Per ciò che riguarda poi il residuo alogeno che va al polo positivo, le cose procedono sempre nella stessa maniera, qualunque sia la natura del sale, perchè esso si decompone con acqua, ricostituendo l'acido, che si accumula perciò a questo polo, e mettendo in libertà dell'ossigeno. Questo comportamento generale può poi subire modificazioni importanti, secondo la natura del sale, la natura degli elettrodi, l'intensità della corrente, ecc. Così, per esempio, quando si adoperano elettrodi di un metallo ossidabile, questo si scioglie al polo positivo; nell'elettrolisi del solfato di rame con elettrodi di rame, quanto rame si depone al polo negativo, altrettanto se ne scioglie al positivo. Sottoponendo all'elettrolisi una soluzione debolmente acida di solfato ramico, al polo negativo si depone dell'idruro di rame, ecc.

Un fatto che merita una certa considerazione è la formazione di alcuni perossidi per via elettrolitica. Come abbiamo veduto nel caso più generale, le soluzioni saline, sottoposte all'azione della corrente, svolgono dell'ossigeno al polo positivo; però, in alcuni casi, e particolarmente facendo uso di correnti di piccola intensità, può avvenire che l'ossigeno reagendo sul sale disciolto produca degli ossidi metallici, che si depongono quindi al polo positivo. Tali composti sono stati ottenuti prima coi sali d'argento (Ritter, *Annali di Gilbert*, t. 2, p. 82), di piombo (Becquerel, *Annales de Chimie et de Physique*, t. VIII, p. 405, 1843, e Beetz, *Poggendorff's Annalen*, t. 61, p. 209, 1844); in seguito coi sali di manganese (Boettger, *Poggendorff's Annalen*, t. 50, p. 45), bismuto (Poggendorff, *Poggendorff's Annalen*, t. 76, p. 586), e, in determinate condizioni, con quelli di nichel e cobalto (Fischer, *Archives de Kasten*, t. 16, p. 219, 1829), ed infine anche coi sali di palladio (Wöhler, *Nachr d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen*, 1868, n° 8). In tempi più recenti, W. Wernicke ha ripreso questo studio (*Annali di Poggendorff*, t. 141, p. 109, e *Journal für praktische Chemie*, t. 2, p. 419, 1870). Noi descriveremo sommariamente i risultati ottenuti da questo chimico; nelle sue ricerche egli adoperò due elementi di Daniell ed in generale elettrodi di platino.

Piombo. — Facendo passare la corrente per trentasei ore in una soluzione di nitrato di piombo neutro in 8 p. di acqua, si depose sulla lamina di platino positiva uno strato di circa $^1/_5$ di millimetro, il quale in principio era splendente, ed in seguito perdette completamente lo splendore, e si presentava come un corpo solido neroverde. L'analisi di questo corpo mostra ch'esso è PbO^2 con un poco di acqua: adoperando una soluzione di nitrato di piombo più diluita, e facendo agire la corrente per sole sei ore, il perossido di piombo che si ottiene contiene acqua, però in un rapporto che sta fra $^1/_2$ ed $^1/_4$ di equivalente; infine, con una soluzione ancora più diluita (1 p. di nitrato per 16 p. di acqua), l'acqua contenuta dal perossido era circa $^3/_4$ di equivalente. Adoperando invece di nitrato una soluzione di tartarato di piombo in soluzione alcalina, il deposito che si ottiene è allora del perossido idrato corrispondente alla formola PbO^2,H^2O. Infine l'autore ha ottenuto pure del perossido di piombo idrato elettrolizzando dell'acqua resa conduttrice con un poco di soda (1 a 100) e adoperando come elettrodo positivo dei pezzi di ossido di piombo, ottenuto calcinando il nitrato; dopo cinque giorni l'ossido di piombo giallo era trasformato nell'idrato bruno del perossido PbO^2H^2O. Adoperando nelle esperienze precedenti delle correnti più forti, l'ossigeno che si fissa è sempre meno, sia che si operi con soluzione neutra alcalina, o con l'ossido di piombo; per correnti ancora più forti (6 elementi Bunsen) si ottiene idrato di protossido di piombo puro con isvolgimento di ossigeno.

Manganese. — Scomponendo soluzioni di sali manganosi colla corrente, come si è fatto pei sali di piombo, si ottiene al polo positivo un composto analogo all'idrato di perossido di piombo; in questo caso non giova adoperare soluzioni alcaline, perchè coll'azione degli alcali i sali manganosi assorbono più facilmente l'ossigeno. Per ottenere risultati costanti bisogna inoltre operare con corrente più debole che

coi sali di piombo. Il precipitato ottenuto con una soluzione di acetato in 24 p. di acqua, o di nitrato in 10 p. di acqua, ha la composizione MnO^2,H^2O.

Bismuto. — Mentre che col piombo e il manganese i perossidi si formano con facilità quasi con tutti i sali, per il bismuto bisogna operare in condizioni determinate per avere al polo positivo un deposito omogeneo e puro. Poggendorff (*Annali di Poggendorff*, t. 74, p. 586) aveva mostrato che una lamina pulita e priva di arsenico adoperata come polo positivo in una soluzione di potassa assumeva i colori degli anelli di Newton in seguito alla formazione del perossido. L'autore, per ottenere questi depositi sopra foglie di platino, ha operato nel modo seguente: il nitrato bismutico basico, ottenuto diluendo una soluzione di metallo nell'acido nitrico, è insolubile come tutti i sali di bismuto nella potassa, però vi si scioglie in quantità considerevole se vi è in presenza un tartrato alcalino. Il miglior metodo consiste nell'aggiungere il sale basico di bismuto ad una soluzione neutra di tartrato sodico, alla quale bisogna aggiungere, per avere un deposito di composizione costante, della soda caustica. Le migliori proporzioni sono, secondo l'autore, 50 gr. di nitrato di bismuto, 60 di tartrato sodico, 40 di soda e 500 c. c. di acqua. Da questa soluzione la corrente prodotta da due elementi di Daniell dà un deposito della composizione BiO^2H^2O. Adoperando una corrente più intensa, il precipitato che si ottiene non contiene più perossido, ma si comporta come idrato di ossido di bismuto.

Cobalto. — Scomponendo fra lamine di platino una soluzione neutra o acida di un sale di cobalto, si svolge in generale dell'ossigeno al polo positivo, senza che esso contragga una chimica combinazione col metallo della soluzione. Solo adoperando fili di platino, invece di lamine, si ottiene sul filo positivo un deposito bruno polveroso, che ha le proprietà di un perossido. Questa osservazione fu fatta da Fischer nel 1829; il Wernicke, che ha ripreso questo studio, ha osservato che il deposito che si ottiene non ha composizione costante; determinando il cloro che si raccoglie per la sua scomposizione con acido cloridrico, si ha che la quantità di ossigeno varia col tempo. L'autore ha adoperato una soluzione alcalina del sale doppio di tartrato cobaltico e tartrato calcico; il deposito ottenuto aveva la composizione $Co^2O^3 2H^2O$.

Nichel. — Anche la formazione del perossido di nichel per elettrolisi fu osservata per la prima volta da Fischer. Wernicke lo ha ottenuto per mezzo del sale doppio di tartrato calcico con tartrato nicheloso; la sua composizione del deposito che così si forma è analoga a quella del corrispondente composto cobaltico, cioè $Ni^2O^3,2H^2O$.

Accenneremo infine che un idrato analogo di sesquiossido di oro è stato ottenuto da Rudenspaden (*Zeitschrift*, t. VI, p. 51) operando l'elettrolisi dell'acqua con elettrodi di oro; la sua composizione è $Au^2O^3,3H^2O$.

Fin qui abbiamo parlato dei sali metallici in soluzione; per i sali fusi può dirsi che si hanno gli stessi fenomeni generali, colla differenza che si evita la complicazione dell'azione dell'acqua. Così il nitrato di argento fuso dà argento al polo negativo ed ossigeno (con derivati dell'azoto o azoto) al polo positivo, mentre che in soluzione fornisce al polo positivo del perossido di argento; il *borato di piombo* fuso dà piombo al polo negativo e ossigeno e acido borico a quello positivo (H. Davy).

IV. Elettrolisi degli acidi organici e dei loro sali. — Le prime ricerche sull'elettrolisi degli acidi dei sali organici datano dal 1849, epoca in cui Kolbe mostrava che l'acetato potassico in soluzione alcalina e concentrata è scomposto dalla corrente elettrica e fornisce del metile libero insieme ad acido carbonico; risultati simili otteneva lo stesso chimico nell'elettrolisi dell'acetato potassico; in seguito altri chimici sottoposero all'azione della corrente sali degli acidi omologhi dell'acetico, per es., Brazier e Gossleth l'enantilato di potassa, Buis il caprilato, Wurtz miscugli di valerato ed enantilato, e di acetato ed enantilato; nel 1860 lo stesso Kolbe esaminava l'azione della corrente sugli acidi succinico e lattico, e riconosceva nell'ultimo caso la formazione dell'aldeide, e nel primo credeva di avere ottenuto ossido di metile, ciò che poi fu dimostrato erroneo. Un passo importante fece fare a questi studii il Kekulé, il quale nel 1864 ripeteva l'elettrolisi dell'acido succinico correggendo i risultati ottenuti dal Kolbe, ed esaminava l'azione della corrente sopra altri sali di acidi polibasici; dopo quel tempo altri chimici, e più particolarmente Bourgoin, hanno continuato ad esaminare esperimentalmente quest'argomento.

Noi, prima di passare in rassegna i diversi risultati ottenuti nell'elettrolisi dei sali degli acidi organici, esporremo le idee teoretiche che Kekulé, all'occasione delle sue ricerche elettroliche sopraccennate, pubblicava nel 1864 (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. I, p. 244).

Dall'esame dei fatti conosciuti sinallora il Kekulé ammetteva, che la corrente elettrica attraversando la soluzione di un sale ad acido organico, reagisce come all'ordinario, cioè in principio mette il metallo del sale in libertà. Se il sale adoperato è a base di potassa o di soda, il metallo decompone in seguito l'acqua, svolgendo idrogeno e formando un idrato metallico. La base si accumula quindi al polo negativo. Il resto del sale organico, recandosi verso il polo positivo, può comportarsi in due modi. Potrà, se la molecola del sale organico si trova in contatto immediato coll'elettrodo, scindersi formando aggrup-

Digitized by Google

pamenti molecolari. Ma se ne è separato dall'acqua, questo residuo potrà decomporla, rigenerando l'acido corrispondente al sale e mettendo ossigeno in libertà. Vi sarà allora accumulo dell'acido al polo positivo.

In tutti i casi si può considerare la distruzione dell'acido organico come dovuta ad una reazione secondaria provocata dall'ossigeno, che si sarebbe svolto allo stato libero se la sostanza impiegata non fosse stata ossidabile.

Da ciò si comprende che può prevedersi sino ad un certo punto la natura dei prodotti dell'ossidazione elettrolitica, appoggiandosi sulle considerazioni seguenti: la quantità di ossigeno che diventa disponibile deve essere equivalente alla quantità d'idrogeno che si svolge al polo negativo, e perciò alla quantità di metallo che si trova nel sale; essa perciò è direttamente indicata dalla basicità dell'acido. Una molecola d'acqua potendo fornire l'ossigeno per l'ossidazione di due equivalenti del metallo, si vede che, per gli acidi bibasici, la scomposizione può aver luogo fra una molecola del sale ed una molecola di acqua; mentre che per gli acidi monobasici ci vuole una molecola di acqua per due del sale, e così di seguito. Ed essendo la basicità di un acido espressa dal numero di carbonili che si trovano nelle sue molecole, si ha una seconda misura sul grado di ossidazione per mezzo di questo numero. Si sa di più che è il carbonio allo stato di carbonile che nell'ossidazione si stacca più facilmente per formare acido carbonico. Si può dunque prevedere con una grande probabilità, che il carbonio così combinato si eliminerà nella forma di anidride carbonica, prendendo l'ossigeno necessario per questa ossidazione dalla sostanza organica stessa. Dalle considerazioni sopra esposte risulta che la basicità di un acido dà modo già da sola di prevedere: 1° il numero di molecole del sale e dell'acqua che entrano in reazione; 2° la quantità d'idrogeno che si svolge; 3° la quantità di ossigeno che diventa disponibile, e il numero di molecole di acido carbonico che si producono. Con questi dati il Kekulé calcola avanti la composizione probabile del prodotto principale.

Si potrebbe esprimere l'insieme di queste considerazioni con una formola generale, che concederebbe di prevedere i prodotti di scomposizione operata dalla corrente per tutti gli acidi di cui si conosce la basicità. Questa equazione avrebbe per gli acidi di atomicità pari, per es. bibasici, la forma seguente:

$$C^{m+n}H^{n}M^{n}O^{p+n} + \frac{n}{2}H^{2}O = C^{m}H^{n}O^{p-n} + nCO^{2} + \frac{n}{2}M^{2}O + \frac{n}{2}H^{2}O,$$

e per gli acidi di una basicità impari, per es. mono e tribasici:

$$2C^{m+n}H^{n}M^{n}O^{p+n} + nH^{2}O = 2(C^{m}H^{n}O^{p-n}) + 2nCO^{2} + nM^{2}O + nH^{2}$$

(n essendo la basicità dell'acido).

Da queste formole, sulle quali è inutile insistere ulteriormente, si ricava subito che da quegli acidi in cui la basicità è uguale all'atomicità ($p = n$) deve ottenersi per l'elettrolisi un idrocarburo, come avviene infatti.

È evidente che queste formole, date dal Kekulé, rendono conto della reazione, solamente nel caso in cui questa si compia in un modo netto. Ma si comprende che il fenomeno può essere turbato da differenti cause. Prima di tutto, l'ossidazione può fermarsi anche completamente, sebbene la corrente traversi il liquido: questo caso si presenta sempre quando la soluzione è molto diluita. Si presenta pure, e particolarmente per gli acidi bibasici, quando la soluzione che si trova presso il polo positivo è diventata troppo acida; a ciò si può rimediare operando in soluzione alcalina. Può pure avverarsi che la ossidazione si fermi a mezzo cammino e si formino così prodotti intermedii. Può infine avvenire ancora che il corpo formato per l'ossidazione principale si ossidi più facilmente della sostanza adoperata; si avranno allora prodotti di una reazione secondaria.

Quanto all'idrogeno che si svolge al polo negativo, esso si sprigionerà in istato gasoso, oppure reagirà, almeno in parte, sulla sostanza adoperata. Quest'ultimo caso si presenterà per le sostanze capaci di combinarsi direttamente coll'idrogeno o per quelle che possono ridursi, come p. es. i derivati nitrati, clorurati ecc., coll'idrogeno nascente.

Passeremo ora a descrivere le esperienze che sull'elettrolisi degli acidi organici si sono finora fatte; da esse risulta, e per alcune in modo nettissimo, la conferma delle idee del Kekulé, che abbiamo or ora esposte.

Acido formico. — Una soluzione neutra e concentrata di *formiato sodico* si elettrolizza con la più gran facilità; però in principio lo svolgimento gasoso al polo positivo è molto lento, e il gas che si svolge contiene un poco di ossigeno; in seguito lo svolgimento gasoso si fa più rapido ed il gas raccolto al polo positivo è acido carbonico quasi puro, mischiato però sempre ad un poco di aria; inoltre, esaminando il liquido in vicinanza dei due poli, si trova che al polo negativo si è accumulato dell'alcali, ed al polo positivo dell'acido; si può quindi ammettere che la corrente nella soluzione del formiato separi l'elemento basico che si accumula al

Digitized by Google

polo negativo, mentre il resto del sale va al polo positivo, dove in parte ricostituisce l'acido formico, ed in parte è ossidato dall'ossigeno fornito dall'ultima reazione.

Se invece di adoperare formiato neutro si è adoperato formiato con un eccesso di alcali (presso a poco una molecola d'idrato potassico per due di formiato dello stesso metallo), allora si ha uno svolgimento rapido d'idrogeno al polo negativo, mentre al polo positivo non vi è quasi svolgimento di gas; si può da ciò conchiudere che l'ossigeno brucia completamente gli elementi del sale, e che l'acido carbonico prodottosi resta combinato colla base. Però, continuando l'elettrolisi sino a che l'eccesso dell'alcali sia sparito al polo positivo, allora lo svolgimento gasoso al polo positivo si accelera e si raccoglie CO^2 puro.

Anche l'acido formico libero diluito con un equivalente di acqua è scomposto dalla corrente; operando con elettrodi di platino distanti fra loro 4 mm., la reazione è rapida, e si raccoglie al polo positivo un gas della composizione di:

$$CO^2 = 27,5$$
$$O^2 = 34,2$$
$$H = 35,7$$
$$Az = 2,6$$

nel quale la presenza dell'idrogeno è dovuta ad una separazione incompleta dei gas a causa della troppa vicinanza degli elettrodi. Operando con elettrodi distanti 12 mm., l'idrogeno si osserva solo in principio dell'esperienza, ed in seguito il gas che si raccoglie è un miscuglio di anidride carbonica e di ossigeno, nel quale la quantità di ossigeno va diminuendo col tempo e allontanando gli elettrodi ancor più, sebbene presenti certe perturbazioni curiose.

Relativamente all'elettrolisi dell'acido formico e dei formiati, bisogna osservare che in nessun caso si produce dell'ossido di carbonio, il quale, come vedremo, si manifesta in piccola quantità nell'elettrolisi di quasi tutti i sali organici (*Annales de Chimie et de Physique* [3], t. 14, p. 181).

Acido acetico. — Kolbe pel primo nel 1849 (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 257) sottoponeva all'elettrolisi l'acetato potassico in soluzione concentrata ed alcalina, allo scopo di isolare il radicale dell'acido acetico. Egli otteneva in questa reazione dell'idrogeno al polo negativo, e al polo positivo un miscuglio di anidride carbonica e di un idrocarburo gasoso, che è il dimetile o l'idruro di etile C^2H^6.

Bourgoin (*Annales de Chimie et de Physique* [4], t. 14, p. 166) ha ripreso questo studio. Operando con acetato potassico in soluzione neutra, e scomponendo colla corrente prodotta da quattro elementi ordinarii, la scomposizione comincia subito; ma lo svolgimento gasoso al polo positivo è lento (4 a 5 c. c. di gas all'ora); ed analizzando il liquido al polo positivo e al negativo, si trova che nel primo si è accumulato dell'acido e nel secondo della base nel rapporto dei loro equivalenti, e che perciò la scomposizione secondaria del sale in carburo d'idrogeno e anidride carbonica è stata quasi nulla: il gas raccolto al polo positivo conteneva 10,4 di CO^2, 87,4 di ossigeno e 2,2 di un residuo infiammabile che era probabilmente ossido di carbonio con un idrocarburo. Si può perciò ammettere che la corrente, come nel caso dei sali inorganici, separi il potassio, il quale si porta al polo negativo formando idrato e svolgendo idrogeno, e che gli elementi organici dell'acido al polo positivo ricostituiscano l'acido, prendendo dall'acqua l'idrogeno e svolgendone l'ossigeno. Però una combustione parziale ha luogo, perchè il gas contiene dell'anidride carbonica; questa ossidazione inoltre aumenta molto sensibilmente colla durata della corrente, come lo dimostrano le seguenti analisi di gas raccolti in tempi diversi:

	12 ore	20 ore	42 ore
CO^2	21,4	24,5	29,2
O	74,4	72,2	64,3
CO	2,2	3,3	6,5

Se, invece di elettrolizzare la soluzione neutra, si opera con una soluzione alcalina concentrata, contenente per una molecola di acetato potassico una di potassa, allora al polo positivo si svolge dell'ossigeno esclusivamente. Lo stesso risultato si ha pure aumentando la quantità dell'alcali.

Se però si opera con una soluzione satura contenente per due molecole dell'acetato una sola molecola di potassa, allora i risultati che si ottengono sono completamente diversi dai precedenti, e la reazione va nel senso indicato dal Kolbe. Infatti i gas esaminati a differenti epoche diedero a Bourgoin i seguenti risultati:

	12 ore	18 ore	24 ore	30 a 36 ore	48 ore	56 ore
Ossigeno	15,5	0	2,7	»	»	»
Ossido di carbonio . . .	5,3	5,1	4,8	4,3	3,7	2,4
Idruro di etile	79,2	88,9	92,5	95,5	96,3	97,6

Dopo cinquantasei ore comincia a comparire l'anidride carbonica nel miscuglio gasoso, ed allora i risultati ottenuti sono i seguenti:

10 AGO 1[illegible]2

Digitized by Google

	60 ore	64 ore	72 ore	80 ore	96 ore
Ossigeno	»	1,1	4,7	5	8,2
Anidride carbonica	2,1	3,2	12,8	17,3	17,6
Ossido di carbonio	3,8	3,7	3,6	3,4	3
Idruro di etile	94,1	92	78,9	74,3	71,2

Si deve osservare che l'acido carbonico si forma sin dal principio della reazione, ma è allora trattenuto al polo positivo dall'eccesso dell'alcali, e comincia solo a svolgersi quando per l'azione prolungata della corrente tutto l'alcali si è accumulato al polo negativo. Bisogna pure osservare che la quantità dell'ossido di carbonio è presso a poco costante, o almeno non varia molto, durante tutta la durata dell'azione della corrente.

Bourgoin ha pure sottoposto all'elettrolisi l'acido acetico libero: esso è difficilmente scomposto dalla corrente; al massimo di concentrazione pare anzi incapace di essere decomposto; l'acido molto concentrato diede pure risultati negativi. Diluito con un egual volume di acqua, si elettrolizza ma difficilmente. Al polo positivo si raccoglie un gas formato principalmente di ossigeno e di anidride carbonica, la cui analisi ha dato i seguenti risultati:

	Dopo 24 ore	Dopo 3 giorni
Ossigeno	97	95 8
Anidride carbonica	2,3	2,7
Residuo	0,7	2,5

Alla fine dell'operazione (sei giorni) la quantità dell'acido carbonico era sensibilmente aumentata.

Nell'elettrolisi dell'acetato potassico già Kolbe aveva annunziato la formazione dell'etere acetico e forse anche quella dell'etere metilico; Bourgoin (*loco citato*, p. 177) dice di non avere potuto verificare la formazione di questi prodotti secondarii. Però Th. Kempfe e Kolbe di recente hanno ripreso quest'esame (*Journal für praktische Chemie*, t. IV, p. 46, e *Gazzetta chimica italiana*, t. I, p. 552), ed hanno mostrato che nell'elettrolisi dell'acetato potassico, oltre all'anidride carbonica e al dimetile, si forma dell'etilene ed un liquido volatile, che è un miscuglio di acetato, formiato e carbonato metilico.

Sono stati sottoposti all'elettrolisi anche alcuni prodotti di sostituzione dell'acido acetico.

N. Bunge (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 297) ha sottoposto all'elettrolisi l'acido tioacetico $CH^3CO.SH$, ed ha ottenuto al polo positivo bisolfuro di acetile $(CH^3CO)^2S^2$; in questo caso la reazione, sel bene diversa da quella che ha luogo cogli ossiacidi, è pure semplicissima; l'acido tioacetico si divide in idrogeno e nel gruppo $CH^3CO.S$, il quale, invece di reagire coll'acqua e poi scomporsi coll'ossigeno, si porta al polo positivo come tale e resta libero raddoppiandosi.

L'acido cloroacetico, sotto l'influenza dell'idrogeno elettrolitico, rigenera acido acetico (Kolbe).

Miscuglio di acido acetico e formico. — Allo scopo di ottenere l'acetone o idruro di metile, Bourgoin (*Annales de Chimie et de Physique* [4], t. XIV, p. 221) ha sottoposto all'elettrolisi una soluzione moderatamente alcalina di un miscuglio di acetato e formiato potassici, fatto ad equivalenti eguali; però il gas raccolto presentò la composizione seguente:

$$CO^2 = 81,69$$
$$CO = 1,10$$
$$C^2H^6 = 0,48$$
$$O = 15,13$$
$$Az = 0,7$$

e non conteneva traccia d'idruro di metile. Anche il medesimo risultato negativo fu ottenuto sottoponendo all'elettrolisi un miscuglio di acetato potassico e formiato sodico.

Acido valerico. — Non sono a nostra conoscenza esperienze elettrolitiche sopra i sali degli acidi propionico e butirrico. Per l'acido valerico Kolbe, sottoponendo all'elettrolisi il valerato potassico, ed operando come per l'acetato, ottenne per una reazione perfettamente simile, insieme ad anidride carbonica, un idrocarburo C^8H^{18}, che è il dibutile e con esso una considerevole quantità di butilene.

Acido caproico. — Nella sua memoria sull'acido caproico, Wurtz (*Annales de Chimie et de Physique* [3], t. LI, p. 361) ha sottoposto all'elettrolisi dell'acido caproico attivo, ottenuto facendo bollire il cianuro di amile con la potassa, ed ha così ottenuto dell'amile $C^{10}H^{22}$, dotato di un considerevole potere rotatorio. La reazione in questo caso è del tutto analoga a quella osservata da Kolbe per gli acidi acetico e valerico.

Acido enantilico. — Brazier e Gossleth (*Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. III) hanno sottoposto all'azione della corrente l'enantilato potassico, ed hanno così ottenuto il caprile $C^{12}H^{26}$.

Miscuglio di acido enantilico e acetico. — Wurtz (*Annales de Chimie et de Physique* [3], t. XLIV, p. 296) ha sottoposto all'azione della corrente un miscuglio di acetato ed enantilato potassico allo scopo di ottenere il metilcaproile $C^6H^{13}.CH^3 = C^7H^{16}$, e pare che l'esperienza abbia confermato la sua previsione. Però la quantità di prodotto che si ottiene è piccolissima.

Miscuglio di acido enantilico e valerico. — In

Digitized by Google

questo caso la reazione va molto meglio che col miscuglio precedente; elettrolizzando colla corrente prodotta da 6 elementi di Bunsen un miscuglio di enantilato e valerato potassico in soluzione leggermente alcalina (Wurtz, *l. c.*, p. 291), ha infatti ottenuto un idrogeno carbonato liquido $C^6H^{13}.C^4H^9 = C^{10}H^{22}$ in quantità considerevole; questo idrocarburo non è altro che il butil-caproile che si forma per una reazione del tutto simile a quella che fornisce i radicali liberi degli alcoli inferiori partendo dagli acidi grassi (acetico, valerico, enantilico).

Acido caprilico. — Buis ha sottoposto all'azione della corrente l'acido caprilico, ed ha così isolato il caprile (*Annales de Chimie et Physique* [3], t. XLIV, p. 77).

Acido benzoico. — Matteucci pel primo sottopose all'azione della corrente elettrica il benzoato potassico, e mostrò che si svolgeva idrogeno al polo negativo e ossigeno al polo positivo; inoltre a questo polo si metteva in libertà dell'acido benzoico, il quale si separava cristallizzato, ed al polo negativo si accumulava la base. La reazione quindi in questo caso è della massima semplicità, e perfettamente simile a quella dei sali inorganici; non vi sono reazioni secondarie, per la grande stabilità dell'acido benzoico. Anche Bourgoin ha ripreso in questi ultimi anni tale argomento (*Annales de Chimie et Physique* [4], t. XIV, p. 190), e noi daremo qui il resoconto dei risultati da esso ottenuti.

Quando si sottomette all'elettrolisi una soluzione neutra e satura di benzoato alcalino, la reazione si effettua lentamente, senza dubbio, a cagione della debole conducibilità del liquido; bisogna perciò favorire il passaggio della corrente collocando gli elettrodi a piccola distanza l'uno dall'altro. Con questa precauzione la scomposizione ha luogo facilmente e il liquido diviene acido al polo positivo e basico al negativo. Bentosto l'elettrodo positivo si ricopre di un sottile strato di acido benzoico; questo strato aumenta a poco a poco, ed è appena colorato da tracce d'impurezze. Non si forma traccia di *fenile* durante tutta la durata dell'esperienza; per analogia a quel che ha luogo con l'acido acetico ed i suoi omologhi avrebbe dovuto prodursi tale idrocarburo.

Analizzando il gas che si raccoglie al polo positivo, e che è principalmente costituito di ossigeno, vi si trovano in piccola quantità dell'anidride carbonica e dell'ossido di carbonio; ciò che indica che, oltre alla reazione semplice che abbiamo sopra accennata, avvengono pure delle reazioni secondarie.

Operando con benzoato potassico in soluzione leggermente alcalina (una molecola di potassa per quattro di benzoato) l'elettrolisi avviene facilmente; però lo svolgimento gasoso al polo positivo si fa lentamente; il gas che si raccoglie è ossigeno con piccole quantità di anidride carbonica e con tracce di acetilene.

Operando infine con una soluzione più alcalina (due molecole di potassa per una di benzoato), la soluzione è attaccata dalla corrente con una grande energia, ma i prodotti sono gli stessi, tranne l'acetilene, il quale pare formarsi solamente colle soluzioni debolmente alcaline e quando la scomposizione si effettua con rapidità.

Come abbiamo già accennato, per analogia a quel che si ritrae cogli acidi della serie grassa, avrebbe dovuto ottenersi coll'acido benzoico il difenile $C^{12}H^{10}$. Bourgoin ha operato infatti nelle condizioni più varie per cercare di ottenere per elettrolisi questo idrocarburo, ma le sue esperienze sono rimaste infruttuose; con benzoato calcico si hanno gli stessi risultati che coi benzoati alcalini; nè risultati diversi si conseguono operando la scomposizione con 8 e anche 12 elementi, invece di 4 comunemente adoperati dal Bourgoin.

Infine l'*acido benzoico* libero si elettrolizza difficilmente. Una soluzione acquosa satura a freddo dà segni di scomposizione quando gli elettrodi sono molto vicini; si svolge dell'ossigeno puro al polo positivo; al quale si accumula inoltre acido benzoico, mentre si svolge idrogeno al polo negativo. Questa scomposizione è quindi perfettamente simile a quella dell'acido solforico.

N. Bunge ha anche sottoposto all'azione della corrente l'*acido tiobenzoico*; per una reazione del tutto analoga a quella che fornisce dall'acido tioacetico del bisolfuro di acetile, si forma in questo caso del bisolfuro di benzoile, $C^6H^5CO.S—S.CO.C^6H^5$.

Miscuglio dell'acido benzoico cogli acidi formico od acetico. — Bourgoin (*Annales de Chimie et de Physique* [4], t. XIV, p. 225) ha sottoposto all'azione della corrente elettrica un miscuglio di equivalenti eguali di benzoato e formiato potassico; avrebbe qui dovuto formarsi, secondo la teoria di Kekulé e per analogia di quel che avviene cogli altri acidi, della benzina; però il risultato fu negativo.

L'elettrolisi di un miscuglio di benzoato e acetato ha pure mostrato che le due sostanze si decompongono indipendentemente ciascuna per loro conto, e non si forma mai, come avrebbe potuto attendersi, del toluene o metilbenzina.

Esposte così le esperienze elettrolitiche che finora si sono fatte sugli acidi organici monobasici, passeremo ad esaminare i risultati ottenuti cogli acidi di atomicità superiore.

Acido lattico. — L'elettrolisi di quest'acido fu pubblicata nel 1860 da Kolbe (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tom. CXIII, 244, e *Jahresbericht* 1860, p. 245), il quale operando col lattato di calcio otteneva, al solito, svolgimento di idrogeno al polo negativo e anidride carbonica e aldeide al polo positivo.

Acido ossalico. — L'ossalato neutro di potassa si

Digitized by Google

elettrolizza con facilità; al polo negativo si raccoglie idrogeno e al polo positivo ossigeno. Si osserva inoltre che il liquido diventa alcalino al polo negativo, mentre al polo positivo è appena acido, ciò che indica che tutto l'acido ossalico è bruciato dall'ossigeno che dovrebbe formarsi.

Continuando l'esperienza per molto tempo (tre giorni) al polo positivo insieme coll'acido carbonico comincia a mostrarsi pure dell'ossigeno, la cui formazione deve però attribuirsi alla decomposizione elettrolitica della potassa accumulata al polo negativo.

Operando con ossalato di potassa in soluzione alcalina (1 molec. per 1 molec.) l'elettrolisi si effettua pure facilmente. Però il gas in principio si svolge al polo positivo con una grande lentezza, ed è ossigeno. Questo svolgimento, dopo due ore di azione, aumenta bruscamente d'intensità; allora apparisce l'acido carbonico, mentre l'ossigeno sparisce a poco a poco, cessa completamente, e poi si mostra nuovamente, come è indicato dal seguente quadro:

	1° gas	2 ore	2,30	4	8	22	30
Ossigeno	98,5	20,6	»	»	21,4	45	56,8
Anidride carbonica . .	»	78,4	99,4	99,4	78	54,5	42,6
Azoto (aria)	1,5	1	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6

Cessando l'esperienza dopo 30 ore, il liquido positivo era rigorosamente neutro e non racchiudeva più che tracce di ossalato potassico; il liquido negativo era, al contrario, fortemente alcalino e non conteneva più che 0,24 del sale esistente primitivamente in soluzione.

Anche la scomposizione dell'acido ossalico libero si effettua rapidamente; in questo caso i gas che si svolgono hanno una composizione costante; al polo negativo si ha idrogeno, e a quello positivo ossigeno puro, dacchè si trascura quel poco di aria colla quale viene sempre mischiato.

Acido succinico. — Kolbe pel primo nel 1860 studiò l'azione della corrente fornita da quattro elementi di Bunsen sopra una soluzione acquosa satura di succinato sodico (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIII, p. 244), e annunziò di avere ottenuto al polo positivo un miscuglio di anidride carbonica e di ossido di metile.

Secondo la teoria dell'elettrolisi degli acidi organici del Kekulé, la reazione indicata dal Kolbe non poteva aver luogo, e la scomposizione doveva avvenire nel senso indicato dalla equazione:

$$C^4H^4Na^2O^4 + H^2O = C^2H^4 + 2CO^2 + Na^2O + H^2.$$

Il Kekulé (*Bulletin de la Société Chimique de Paris*, t. I, p. 246, 1864) riprese infatti quest'esperienza adoperando una soluzione concentrata di succinato sodico, con una corrente prodotta da 4 elementi di Bunsen, procedendo in modo da separare i due poli con un vaso poroso, egli ottenne al polo negativo idrogeno e al polo positivo un miscuglio di acido carbonico e di etilene; osservò inoltre che la reazione si ferma appena la soluzione in vicinanza al polo positivo è divenuta fortemente acida, in modo che alla fine si svolge ossigeno puro. Sopprimendo il vaso poroso e raccogliendo nel bromo il gas che si svolge al polo positivo, in meno di tre giorni il Kekulé potè adunare più di 30 grammi di bromuro di etilene puro. La ragione per la quale il Kolbe scambiò l'etilene per ossido di metile risiede probabilmente in ciò, ch'egli si limitò a fare l'analisi eudiometrica del gas, la quale in questo caso non poteva essere decisiva, perchè, come mostrano le formole seguenti, dà lo stesso risultato nei due casi:

$$C^2H^4 + O^3 = 2CO^2 + 2H^2O$$

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}O + O^3 = 2CO^2 + 3H^2O.$$

Bourgoin ha pure ripreso l'esame dell'azione della corrente sopra l'acido succinico ed i suoi sali (*Annales de Chimie et de Physique* [4], t. XIV, p. 204).

Adoperando una soluzione neutra di succinato di soda, l'effetto principale della corrente consiste nella separazione dell'alcali e dell'acido; al polo negativo si svolge idrogeno e al positivo un gas in gran parte formato di ossigeno, come mostra la seguente analisi:

Ossigeno	78,1
Anidride carbonica	13,8
Ossido di carbonio	5,4
Azoto	2,8

In questo caso la maggior parte del sale si comporta come avviene generalmente pei sali inorganici, e solo una porzione piccola è ossidata al polo positivo dall'ossigeno nascente e trasformata in anidride carbonica ed ossido di carbonio.

Adoperando del succinato in soluzione alcalina (una molecola di succinato sodico per una di soda), lo svolgimento gasoso succede lentamente al polo positivo, mentre l'idrogeno si svolge abbondantemente al polo negativo.

Facendo durare l'esperienza per sette giorni non si produsse mai dell'etilene al polo positivo; si raccolse sempre un miscuglio di ossigeno ed ossido di carbonio, perchè l'anidride carbonica restava combinata colla base.

Elettrolizzando una soluzione meno alcalina della precedente (una sola molecola di soda per due di succinato), la reazione va essenzialmente nello stesso

Digitized by Google

modo; in principio il gas che si raccoglie è formato di ossigeno ed ossido di carbonio, e dopo 24 ore, quando al polo positivo non si trova più alcali libero, si ha pure dell'anidride carbonica.

Se si usa una soluzione ancora meno alcalina, cioè contenente una molecola di soda per quattro di succinato sodico, allora i risultati sono diversi dai precedenti, e si osserva la reazione indicata da Kekulé, poichè il gas contiene etilene sin dal principio. La composizione del gas raccolto dopo quattro ore era la seguente:

Anidride carbonica	52,8
Ossigeno	23,2
Etilene	21,4
Ossido di carbonio	1,0
Azoto	1,6

Dopo 24 ore la quantità dell'etilene non era sensibilmente cambiata, ma l'ossido di carbonio era sparito dal miscuglio gasoso, la cui composizione era:

Anidride carbonica	59,4
Ossigeno	20,2
Etilene	19,8
Azoto	0,6

Il miscuglio gasoso che si svolge nella esperienza precedente al polo positivo, oltre ai gas cennati, contiene pure dell'acetilene; per dimostrarlo bisogna prima assorbire l'acido carbonico (con la potassa) e l'ossigeno (con l'acido pirogallico) e poi aggiungere al residuo gasoso una o due gocce di cloruro ramoso ammoniacale; si ottiene subito un precipitato rosso abbondante che non può lasciar dubbio sulla presenza dell'acetilene.

L'elettrolisi infine dell'acido succinico libero è molto difficile. Bourgoin in quattro giorni al polo positivo non potè raccogliere che 45 c. c. di gas, la cui composizione fu trovata:

Anidride carbonica	2,2
Ossido di carbonio	2,3
Ossigeno	94,4
Azoto	1,1

Contemporaneamente si era svolto idrogeno al polo negativo e l'acido si era accumulato al polo positivo, ove cominciava a deporsi in fini cristalli.

Acido fumarico. — Quest'acido, secondo la teoria del Kekulé, che abbiamo esposta in addietro, deve presentare il doppio fenomeno di ossidazione al polo positivo e di riduzione al polo negativo. Per l'ossidazione dovrebbe dare acetilene:

$$C^4H^2Na^2O^4 + H^2O = C^2H^2 + 2CO^2 + Na^2O + H^2;$$

e per riduzione acido succinico:

$$C^4H^2Na^2O^4 + H^2 = C^4H^4Na^2O^4.$$

Anche in questo caso l'esperienza confermò a Kekulé la sua teoria (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. I, p. 247, 1864). Egli si servì in principio di un apparecchio formato da un vaso poroso, e potè raccogliere, in principio dell'operazione, lavando colla potassa il gas che si svolgeva al polo positivo, dell'acetilene sensibilmente puro; però in questo caso l'ossidazione diviene incompleta anche più rapidamente che per l'acido succinico, e comincia allora a svolgersi ossigeno insieme coll'acetilene. Occorre una soluzione concentratissima di fumarato di soda, ed anche allora il gas non è puro che al cominciamento dell'operazione e finchè la soluzione è neutra. Se si vuole ottenere acetilene sensibilmente puro, è vantaggioso di aggiungere alla soluzione un eccesso di soda caustica o del carbonato sodico; l'autore ha preferito sopprimere il vaso poroso e far immergere gli elettrodi nello stesso recipiente. Raccogliendo il gas, preventivamente lavato colla potassa, in una soluzione ammoniacale di cloruro o di solfito ramoso, si ottiene un precipitato abbondante di acetiluro di rame: sostituendo alla soluzione ramosa del nitrato di argento ammoniacale si ottiene acetiluro di argento.

Per ciò che riguarda la riduzione dell'acido fumarico e la formazione dell'acido succinico, essa ha luogo lentamente ed in modo incompleto; si svolge sempre una considerevole quantità d'idrogeno durante tutto il tempo dell'operazione. L'acido succinico che però si forma è identico all'acido succinico ordinario.

Acido maleico. — Quest'acido, sotto l'influenza della corrente, si comporta esattamente come il suo isomero, l'acido fumarico. Al polo positivo, insieme coll'acido succinico, si ottiene pure una piccola quantità di acido fumarico, anche quando l'acido maleico adoperato era completamente puro (Kekulé, *l. c.*, p. 248).

Acido bromomaleico. — Kekulé ha pure esaminata l'azione della corrente su quest'acido; con una reazione simile a quella che si consegue cogli acidi fumarico e maleico avrebbe dovuto ottenersi dell'acetilene bromurato:

$$C^4HBrNa^2O^4 + H^2O = C^2HBr + 2CO^2 + Na^2O + H^2.$$

però i risultati ottenuti non furono chiari.

Acido itaconico. — Quest'acido, omologo del fumarico e del maleico e di una costituzione simile, per l'elettrolisi doveva fornire, secondo la teoria di Kekulé, un omologo dell'acetilene contenente un atomo di carbonio di più, ossia l'allilene.

Già Kekulé (*l. c.*, p. 249) aveva accennato di avere sottoposto quest'acido all'elettrolisi, ma senza comunicare i risultati ottenuti. In questi ultimi tempi però Aarland e Carstanjen (*Journal für praktische Chemie*, t. IV, p. 379, e *Gazzetta chimica italiana*,

Digitized by Google

t. I, p. 729), sottoponendo all'azione della corrente elettrica una soluzione satura e perfettamente neutra d'itaconato potassico, al polo positivo hanno ottenuto un gas che, liberato mediante potassa dall'anidride carbonica e condotto attraverso un sistema di bottiglie di Woulf esternamente annerite e contenenti soluzione ammoniacale di nitrato d'argento, diede un precipitato bianco fioccoso della composizione C^3H^3Ag. Non vi è alcun dubbio quindi sulla formazione dell'allilene per l'elettrolisi dell'acido itaconico, ed è questa una conferma ancora della teoria del Kekulé.

Acido tartrico. — Kekulé aveva pure indicato questa elettrolisi, ma è stato Bourgoin che ha esaminato con attenzione tale argomento (*Annales de Chimie et de Physique* [4], t. XIV, p. 214, e *Bulletin de la Société de Paris*, t. XI, p. 400, 1869).

Operando con tartrato potassico in soluzione concentrata e neutra la reazione comincia subito appena stabilito il circuito, e la soluzione diventa alcalina al polo negativo, mentre l'acidità resta sensibilmente nulla al polo positivo. Il fenomeno principale che si osserva è la formazione di un precipitato bianco che si distacca lentamente ma continuamente dall'elettrodo positivo e che si riunisce in fondo dell'apparecchio elettrolitico; tale precipitato è del tartaro di botte. Questo fatto dimostra che la corrente agisce in detto caso nel modo più generale come per i sali minerali; l'acido tartrico è rigenerato al polo positivo e la sua formazione è resa sensibile agli occhi dell'osservatore per la formazione del tartrato acido di potassa; la soluzione positiva resta sensibilmente neutra durante tutta l'operazione, e non deve la sua leggiera acidità che alla piccola quantità di cremor di tartaro che tiene in soluzione.

Quando si opera con una soluzione concentratissima e alcalina (1 molecola di potassa per 4 di tartrato) allora i risultati che si ottengono sono diversi dai precedenti: al polo positivo si svolge un miscuglio di ossigeno, acido carbonico, ossido di carbonio e idruro di etile. La composizione del gas, dopo 24 ore, era:

Anidride carbonica	81,98
Ossido di carbonio	9,60
Ossigeno	6,68
Idruro di etile	0,61
Azoto	1,13

La presenza dell'idruro di etile nel gas raccolto non è sorprendente, ed anzi, come vedremo, è conforme alla previsione; infatti, esaminando il liquido contenuto nel compartimento positivo alla fine dell'elettrolisi, si trova ch'esso contiene una considerevole quantità di acido acetico, il quale perciò fornisce l'idruro di etile. In quanto alla formazione dell'acido acetico, essa si spiega facilmente: la reazione avviene conforme all'interpretazione generale data dal Kekulé: il potassio va al polo negativo, ove forma potassa con svolgimento d'idrogeno, e il residuo dell'acido tartrico ossidato al polo positivo dà acido carbonico ed acetico.

Sottoponendo infine all'elettrolisi una soluzione acquosa di acido tartrico libero, la reazione è la stessa che coi tartrati; si svolge al polo positivo acido carbonico con un poco di ossido di carbonio e un poco di ossigeno in principio, e si accumula allo stesso polo dell'acido acetico; non si forma però, come è naturale, dell'idruro di etile, perchè l'acido acetico libero non è elettrolizzato che difficilmente.

Acido malico. — Una soluzione neutra di malato potassico si elettrolizza facilmente; il gas che in principio si svolge al polo positivo è anidride carbonica sensibilmente pura; ma ben tosto compariscono nel miscuglio ossido di carbonio ed ossigeno. L'analisi del gas dopo 24 ore e dopo 48 ore diede:

	Dopo 24 ore	Dopo 48 ore
Anidride carbonica. . .	90,32	70,8
Ossido di carbonio . . .	7,32	6,3
Ossigeno	2,36	22,7
Azoto	—	0,2

Cessando l'esperienza dopo tre giorni ed esaminando il liquido ai due poli, si osserva che la soluzione negativa è fortemente alcalina, e la soluzione positiva fortemente acida; quest'ultima leggermente scaldata esalava l'odore dell'aldeide, e diede un'abbondante riduzione coll'ossido di argento; la presenza dell'aldeide fu dimostrata raccogliendo in una soluzione ammoniacale d'ossido d'argento i vapori e verificando poi nella soluzione la esistenza dell'acido acetico. Contemporaneamente si osservò al polo positivo una zona colorata che dipende senza dubbio dalla resinificazione di una parte dell'aldeide.

La formazione dell'aldeide in questa reazione è conforme alla teoria, poichè questo è uno dei prodotti di ossidazione che può fornire il residuo dell'acido malico al polo positivo.

Sottoponendo all'elettrolisi del malato potassico in soluzione alcalina (quattro molecole di malato ed una di potassa) si ha un abbondante svolgimento di idrogeno al polo negativo, mentre al polo positivo lo svolgimento gasoso è sensibilmente nullo in principio, e si effettua quindi a bolla a bolla. Il gas raccolto è anidride carbonica con un poco di ossigeno e di ossido di carbonio. Il liquido positivo contiene aldeide ed una notevole quantità di acido acetico. Il malato potassico dà quindi gli stessi prodotti in soluzione neutra o alcalina.

Una soluzione diluita di acido malico libero si elettrolizza pure regolarmente, sebbene con lentezza Sin dal principio al polo positivo si raccoglie

Digitized by Google

anidride carbonica mischiata con un poco di ossido di carbonio e di ossigeno, il quale diminuisce di più in più a misura che l'esperienza continua e la combustione diviene più rapida. La soluzione positiva contiene dell'aldeide ed una traccia di acido acetico.

Acido aconitico. — Quest'acido fu sottoposto all'azione della corrente da Berthelot (*Bulletin de la Société Chimique* [2], t. IX, p. 26, 1867), il quale sperava di ottenere così della benzina. Però coll'elettrolisi di una soluzione satura e fortemente alcalina di aconitato potassico egli ottenne al polo positivo solamente dell'ossigeno e dell'ossido di carbonio con una piccola quantità di acetilene.

Altri acidi organici. — Brester (*Jahresbericht* 1866, p. 87) per l'azione della corrente sul *palmitato sodico* fuso ha ottenuto sodio al polo negativo; col *cinnamato sodico* (in soluzione) si formarono pure acido cinnamico, soda, ossigeno, idrogeno ed anche dell'acido carbonico e dell'aldeide benzoica.

Il *canforato potassico* è stato sottoposto all'elettrolisi da Bourgoin e si comporta come il benzoato, salvo una parziale ossidazione al polo positivo.

Inoltre N. Bunge ha studiato l'azione della corrente sul *nitrofenato*, sul *triclorofenato* e il *solfocianato potassico* (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 295). Nei primi due casi la reazione avviene come pei sali minerali; si svolge idrogeno al polo negativo e si accumula il nitrofenolo o tricolorofenolo al polo positivo, ove inoltre si svolge dell'ossigeno.

Nel caso del solfocianato potassico si ottiene intorno al polo positivo un liquido un poco colorato che si discioglie nella soluzione del sale; questa soluzione depone a poco a poco a freddo, ed immediatamente quando si scalda, un corpo giallo fioccoso che è pseudosolfocianogeno.

V. Elettrolisi degli alcaloidi. — Fino a pochi anni addietro erano state fatte esperienze relative all'azione della corrente sugli alcaloidi organici. Lassaigne e Feneuille, avendo sottoposto all'azione della corrente i sali di delfina in soluzione acquosa, videro separarsi questo alcaloide all'elettrodo negativo. Lassaigne adoperò lo stesso processo per separare la morfina dall'oppio. In seguito Pelletier e Couerbe per determinare la natura della picrotossina sottomisero all'elettrolisi le combinazioni di questa sostanza colla morfina, brucina, stricnina, chinina e cinconina, ed osservarono che mentre tutti questi alcaloidi erano trasportati al polo negativo, la picrotossina era messa in libertà all'altro polo. Pelletier inoltre osservò (*Annales de Chimie et de Physique* [2], t. LIV, p. 186) che sottoponendo all'elettrolisi una soluzione di oppio, al polo negativo si riunisce la morfina ed al polo positivo dell'acido meconico.

L'argomento dell'elettrolisi dei sali degli alcaloidi organici è stato ripreso in questi ultimi anni da Bourgoin (*Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 438, 1869). Noi daremo qui i risultati ottenuti da questo chimico.

Atropina. — Sottoponendo all'elettrolisi il *solfato neutro* di questa base si osserva uno svolgimento gasoso ai due poli. A poco a poco l'azione si rallenta e l'elettrodo negativo si ricopre di cristalli di atropina pura. In principio il gas che si svolge al polo positivo è ossigeno puro, in seguito (dopo 12 ore) contiene anidride carbonica ed ossido di carbonio, e la sua composizione fu trovata la seguente:

Anidride carbonica	4,28
Ossido di carbonio	4,75
Ossigeno	90,66
Azoto	0,31

L'azoto deve attribuirsi ad una piccola quantità di aria di cui è impossibile evitare la presenza. Adoperando una soluzione di *solfato acido* dello stesso alcaloide, la reazione è molto rapida, e al polo positivo si svolge sin dal principio un miscuglio di ossigeno con anidride carbonica ed ossido di carbonio; la soluzione al polo positivo si colora inoltre in giallo, mentre al polo negativo resta incolora. Inoltre il liquido durante tutta l'operazione al polo positivo aveva l'odore caratteristico dell'essenza di mandorle amare, ed al polo negativo si erano formati prodotti ammoniacali.

Brucina. — Il *solfato neutro* di brucina si elettrolizza facilmente. Dopo alcuni istanti si vede comparire una bella aureola rossa attorno dell'estremità inferiore dell'elettrodo positivo; quest'aureola diventa mano mano più grande, e invade ben tosto tutto il compartimento positivo, il quale finisce per assumere un colore rosso di sangue, colorazione che è precisamente quella che prende la brucina quando si tratta con l'acido nitrico. In questa azione lo svolgimento gasoso è nullo al polo positivo, mentre si ottiene dell'idrogeno al polo negativo durante tutta la durata dell'operazione; tutto l'ossigeno messo in libertà e quindi assorbito serve ad ossidare la brucina. La colorazione rossa inoltre non è dovuta alla formazione di un composto nitrato, ma ad una diretta ossidazione.

Col *solfato acido di brucina*, appena è stabilito il circuito, il compartimento positivo prende un magnifico colore rosso; questo effetto è istantaneo; l'ossidazione è molto energica, ed il gas contiene sin dal principio anidride carbonica ed ossido di carbonio. Dopo 24 ore il colore rosso sangue si era trasformato in giallo, e cominciavano a deporsi piccoli cristalli incolori nel dipartimento negativo ancora acido; questi cristalli sono di un solfato acido di brucina.

Stricnina. — La soluzione del *solfato neutro* conduce male la corrente; si svolge lentamente ossi-

Digitized by Google

geno al polo positivo e idrogeno al negativo; poi l'elettrodo negativo si ricopre di stricnina confusamente cristallizzata; verso la fine si osserva qualche indizio di ossidazione.

Col *solfato acido* l'ossidazione è energica, ed al polo positivo si raccoglie insieme all'ossigeno dell'acido carbonico e dell'ossido di carbonio.

Codeina. — Col *solfato neutro* di questa base si svolge dell'idrogeno abbondantemente al polo negativo; mentre lo svolgimento gasoso è quasi nullo al compartimento positivo, nel quale si manifesta una colorazione gialla, quindi aranciata. In seguito si depongono cristalli di codeina sull'elettrodo negativo.

Col *solfato acido* la reazione è molto energica; la soluzione positiva prende subito un magnifico colore giallo che passa rapidamente al giallo arancio, fenomeno che è precisamente quello che si osserva quando si fa agire l'acido nitrico sull'alcaloide: inoltre le prime bolle gasose contengono CO e CO^2.

Chinina. — Coi sali di chinina i risultati che si ottengono sono simili ai precedenti; solamente la soluzione neutra di solfato di chinina conduce così male la corrente, che la scomposizione succede molto difficilmente. Il solfato acido si elettrolizza, al contrario, molto bene.

Dalle esperienze che abbiamo sopra riportate Bourgoin deduce le seguenti conseguenze:

1° La corrente scompone i sali degli alcaloidi come i sali minerali ed il solfato di ammoniaca, cioè l'elemento basico si porta al polo negativo, mentre il resto dell'elemento del sale si raccoglie al polo positivo.

2° In una soluzione acida, più difficilmente nella neutra, il liquido positivo prende una colorazione che è precisamente quella che si ottiene direttamente coll'acido nitrico, donde segue che essa è indipendente dalla formazione di qualsiasi composto nitrato.

3° Il gas che si svolge al polo positivo racchiude non solo dell'ossigeno, ma ancora dell'acido carbonico e dell'ossido di carbonio, alle volte a volume eguale.

4° Indipendentemente da questi gas, si formano prodotti svariati, probabilmente ammoniache composte, risultanti dalla scissione degli alcaloidi sotto l'influenza dell'ossigeno, che opera una combustione graduale, tanto più energica quanto più acida è la soluzione.

VI. Azione della corrente elettrica sopra diversi altri composti organici. — L'*alcole puro* o la soluzione alcolica dell'alcolato sodico non conducono la corrente e quindi non possono subire l'elettrolisi (N. Bunge, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 295).

Secondo Lapschin e Tichanovitsch, l'*alcole assoluto* con una pila di 950 elementi di Bunsen e gli elettrodi vicinissimi non è menomamente scomposto; però per lunga esposizione all'aria assorbendo umidità, comincia a scomporsi manifestandosi un debolissimo svolgimento gasoso al polo positivo; secondo i medesimi osservatori, l'alcole a 98° è rapidamente scomposto da una corrente prodotta da una pila di 100 elementi (*Jahresbericht* 1861, p. 50).

Se l'alcole è reso però conduttore per l'aggiunzione di un acido o di un alcole, in allora è scomposto dalla corrente prodotta da 4 a 6 elementi di Bunsen. Riche ha elettrolizzato dell'alcole mischiato a metà del proprio volume di acido cloridrico, ed ha ottenuto per ossidazione dell'aldeide, dell'acido acetico ed infine dell'acido monocloracetico. D'Almeida e Debérain hanno sottoposto all'azione della corrente dell'alcole mischiato con acido nitrico e hanno ottenuto aldeide, etere acetico, ammoniaca (dalla riduzione dell'acido nitrico) ed ammoniache composte. P. Tallard ha provato che l'alcole mischiato solamente ad un centesimo di acido solforico o di potassa è scomposto dalla corrente di 6 elementi di Bunsen, e fornisce idrogeno al polo positivo e aldeide al polo negativo. Egli ammette perciò che la scomposizione possa rappresentarsi così:

$$C^2H^6O = \overset{+}{H^2} + \overset{-}{C^2H^4O};$$

però a noi sembra più probabile che in questa azione sia la base o l'acido che venga scomposta, svolgendo idrogeno al polo negativo e ossigeno al polo positivo, il quale però agisce come ossidante sull'alcole per trasformarlo in aldeide.

L'*alcole amilico* è leggermente scomposto da una corrente di 900 elementi (elettrodi distanti 1 millimetro), ed al polo negativo si osserva un coloramento in giallo ed un leggiero svolgimento gasoso; però l'azione è così lenta che non potè farsene uno studio esatto (Lapschin e Tichanowitsch, *l. c.*, p. 50).

L'*acetone* mischiato con acqua sopposto all'elettrolisi fornisce acido acetico, acido formico ed acido carbonico (Friedel); mischiato coll'acido cloridrico dà monocloroacetone.

L'*essenza di trementina* e l'*etere* non conducono una corrente di 900 a 950 elementi (Lapschin e Tichanowitsch). Una soluzione acquosa di *zucchero di canna*, del peso specifico di 1,13, conduce debolmente la corrente; si svolge ossigeno e idrogeno, il cui rapporto col crescere dell'intensità della corrente si avvicina più al normale; dopo un certo tempo che la corrente ha agito comincia a svolgersi pure acido carbonico. Con una pila di 6 elementi e gli elettrodi di platino la soluzione assume reazione acida e un forte potere riducente; però l'acido che si produce non sembra nè il formico, nè l'acetico; esso d'altronde viene scomposto continuando l'elettrolisi. Con elettrodi di ferro si forma, senza svolgimento gasoso, un precipitato fioccoso verdastro, che è il sale ferroso di un acido organico; fili di

Digitized by Google

rame producono una sostanza azzurro-verdastra; di zinco una sostanza bianca (Brester, *Jahresbericht* 1866, p. 87).

Le soluzioni acquose di *amido*, *gomma arabica* e *destrina* con l'elettrodo positivo di ferro danno un deposito verdastro. Il *collodio* conduce lentissimamente e con debole svolgimento gasoso una corrente prodotta da 8 elementi.

VII. **Fenomeni generali e leggi dell'elettrolisi.** — 1° Quando si sottopone all'elettrolisi un miscuglio di due o più elettroliti, generalmente la scomposizione non si fa mai contemporaneamente, ma viene esclusivamente o quasi esclusivamente decomposto uno degli elettroliti, secondo le condizioni. Così, a cagion di esempio, sottoponendo all'elettrolisi una soluzione concentrata di acido cloridrico, si scompone il solo acido, e l'acqua non subisce modificazione (Matteucci), e lo stesso si osserva in generale per le soluzioni saline. Becquerel ha elettrolizzato una soluzione contenente nitrato d'argento e di rame, ed ha visto che in principio al polo negativo si deponeva solo argento, e che in seguito, venendo a diminuire la quantità del sale argentico, si aveva pure un deposito di rame, il quale andava successivamente crescendo.

Anche lo stesso fenomeno della decomposizione successiva fu osservato da Gerardin nelle sue ricerche sull'elettrolisi dei sali alcalini fusi, e da Matthiessen con un miscuglio di cloruro calcico e cloruro sodico allo stato di fusione.

2° Un fenomeno generale che si presenta nella elettrolisi delle soluzioni saline, è quello che per l'azione della corrente il sale distrutto scomparisce in quantità ineguali nella vicinanza dei due poli. Per riconoscere questo fatto basta operare la scomposizione in un tubo ad U o in un altro apparecchio qualunque a due compartimenti, e si vede che la ricchezza della soluzione diminuisce molto inegualmente in ciascuna delle due metà. La parte che si impoverisce più rapidamente è ora quella corrispondente al polo negativo, ora quella corrispondente al polo positivo.

Questa specie di anomalia, che non pareva potersi accordare colla teoria di Grotthus sopra il modo col quale le scomposizioni elettrolitiche avvengono, fu osservata per la prima volta da Daniele Miller (*Philosophical Transactions*, 1844). In seguito Pouillet (*Comptes rendus*, t. xx, 1845) fece delle osservazioni simili; sottoponendo all'elettrolisi il cloruro d'oro, osservò infatti che dalla parte positiva la soluzione conteneva tanto oro quanto in principio, mentre che nella parte negativa vi era stata una diminuzione eguale precisamente alla quantità dell'oro depostasi sull'elettrodo. Egli spiegò questo fatto ammettendo che nella scomposizione del cloruro d'oro la potenza decomponente appartiene esclusivamente al polo negativo; la stessa conclusione si applica pure ai cloruri di rame, nichel, cobalto, zinco, ecc. Però coi cloruri alcalini si hanno fenomeni diversi; il polo negativo senza essere esclusivamente efficace è ancora predominante col cloruro di magnesio, ma è il contrario coi cloruri di potassio, sodio, ecc.; qui il polo positivo predomina in tal modo che il peso del cloruro decomposto al polo negativo è appena il quarto di quello decomposto al polo positivo.

Anche Hittorf in tempi più recenti ha ripreso lo studio della medesima quistione (*Annalen der Physik*, t. LXXXIX, 1853). Le sue esperienze, fatte con molta cura, sono relative a sali metallici, propriamente detti, e sono state fatte in condizioni molto diverse facendo variare la temperatura, la concentrazione della soluzione e l'intensità della corrente. Egli trovò che, dopo la scomposizione, la soluzione aveva sempre perduto in ciascun compartimento una porzione del sale che racchiudeva: col solfato di rame, per esempio, riconobbe che la soluzione positiva forniva sino a 0,36 del rame depostosi al polo negativo: col nitrato d'argento sparivano quantità presso a poco eguali di sale ai due poli; il solfato d'argento dava risultati intermedii fra quelli forniti dai due sali precedenti, ed infine l'acetato d'argento era tolto soprattutto in vicinanza del polo positivo, contrariamente a ciò che si osservò nelle altre scomposizioni. Infine il signor Ch. d'Almeida ha ripreso questo esame nel 1857 (*Annales de Chimie et de Physique* [3], t. LI, p. 257), ed avendo fatto una serie numerosa di esperienze, è pervenuto ai seguenti risultati:

a) Quando la corrente traversa la soluzione di un sale metallico scompone il sale: l'acqua non fa altra funzione che da dissolvente.

Il sale sparisce in egual quantità ai due poli.

b) Se la soluzione è resa acida, allora l'acqua acidulata ed il sale sono ambedue scomposti; una parte del deposito metallico è dovuta ad un'azione secondaria esercitata dall'idrogeno nascente.

Il sale sparisce in quantità disuguali in vicinanza dei due poli.

c) Una soluzione che non contiene acido in eccesso prima del passaggio della corrente, ne contiene subito che la corrente arriva a traversarla.

Questa manifestazione dell'acido non può evitarsi per lo più nemmeno adoperando per elettrodo positivo un elettrodo solubile.

d) Alla presenza dell'acido bisogna attribuire e perdite ineguali subite da ciascuna metà di una soluzione metallica sottoposta alla scomposizione elettrochimica.

e) Quando una corrente traversa una soluzione di un sale alcalino o terroso fa apparire ai poli gli elementi del sale: l'acido e la base.

Digitized by Google

Quest'acido e questa base danno passaggio ad una parte della corrente e preservano la scomposizione del sale al quale sono mischiati.

L'azione preservatrice è più o meno potente, secondo la conducibilità di ciascuno degli elementi.

f) Alla presenza di quest'acido e di questa base bisogna attribuire le perdite ineguali subite da ciascuna metà della soluzione di un sale alcalino o terroso, quando lo si decompone colla pila.

3° Accenneremo ora, prima di porre fine, alcune leggi generali che si osservano nelle scomposizioni elettrolitiche. Faraday sottoponendo contemporaneamente all'elettrolisi acqua ed acido cloridrico in due voltametri attraversati dalla stessa corrente, acqua e cloruro stannoso, acqua e cloruro di piombo, non stabiliva che la quantità di elettricità, capace di scomporre un equivalente di acqua, è necessaria e sufficiente per decomporre un equivalente di qualunque altro composto binario. Le esperienze di Matteucci, di Daniell e di Becquerel, estese a numerosi altri composti, hanno in seguito permesso di rendere più generale la legge di Faraday, ed oggi possiamo ammettere che la stessa quantità di elettricità attraversando diversi sali li decompone in quantità proporzionali alle loro molecole.

Noi non insisteremo più oltre su questo argomento, il quale, del resto, insieme coi fenomeni calorifici che accompagnano l'elettrolisi e collo studio fisico di questo fenomeno, sarà trattato più estesamente in altro luogo.

ELETTRO-METALLURGIA (*chim. tecn.*). — Considerata nel suo più ampio significato, la parola elettro-metallurgia può comprendere tutte quelle parti della scienza tecnologica, in cui l'elettricità vien messa a profitto, in modo più o meno diretto ed immediato, nelle arti molteplici che mirano alla produzione od alla lavorazione dei metalli. Se noi adottassimo però una tale definizione, ragion vorrebbe che fossero trattate in un solo articolo non poche applicazioni le quali, quantunque fondate sopra identico principio, conducono tuttavia a ben diverso scopo, come diversi sono pure i mezzi che a raggiungerlo pongonsi in opera.

Così, mediante l'elettricità, anche considerata soltanto quale agente chimico, puossi, a norma dei casi, ottenere:

1° Il semplice isolamento di un metallo e la sua separazione dai metalli diversi che l'accompagnano, sia come specie mineralogica, sia come prodotto d'arte;

2° La deposizione regolare di un metallo sopra un corpo metallico o no, in guisa che lo strato del metallo ridotto possa staccarsi dalla superficie su cui si depose, ritraendone fedelmente l'impronta;

3° La deposizione regolare di uno strato metallico sopra un corpo metallico o no, in modo che lo strato deposto aderisca alla superficie su cui si depose, non alterandone tuttavia la forma e solo mutandone l'apparenza.

Abbiamo quindi, nelle sole applicazioni chimiche dell'elettricità, tre categorie di fenomeni ben distinti, da ognuna delle quali si trassero altrettanti rami di scienza applicata, che, e pel carattere d'individualità per cui ognuna va distinta, e per la loro rispettiva importanza, e per l'indole stessa dell'opera che scriviamo, vogliono essere trattate in altrettanti articoli speciali. Così rimandando il lettore alle parole GALVANOPLASTICA e GALVANOTIPIA per tutto quanto riguarda più specialmente ai fenomeni compresi nella seconda e nella terza delle sovra citate categorie, ci occuperemo qui soltanto dell'elettricità quale mezzo metallurgico, considerandola prima in ordine al suo impiego nella preparazione meccanica dei minerali, ed esaminandola poscia come mezzo potente di riduzione per l'isolamento dei metalli dalle loro combinazioni.

I. **L'elettricità applicata alla preparazione meccanica dei minerali.** — Le sostanze minerali metallifere che si estraggono dal seno della terra sono, d'ordinario, troppo povere di metallo, ossia troppo miste a ganga da potersi immediatamente sottoporre al trattamento chimico che ha per oggetto la estrazione dei metalli che vi sono compresi; quindi la necessità di operazioni preliminari e preparatorie allo scopo di sminuzzare convenientemente la miniera, e di separarne la materia metallifera dalle sostanze estranee ed inutili, il quale scopo viene raggiunto mediante la così detta preparazione meccanica dei minerali, che d'ordinario comprende la *spezzatura*, la *mondatura*, la *polverizzazione* e la *lavatura*. Siffatto metodo di preparazione meccanica si fonda sul fatto che i minerali di densità differente, polverizzati e sottoposti all'azione di una corrente d'acqua, sono da questa trascinati in ragione della loro superficie e le resistono in ragione del loro peso specifico, di guisa che i minerali più leggieri sono dal liquido spinti a maggior distanza dei più pesanti, dai quali rimangono così separati.

Ma non sempre i minerali che si vogliono per siffatto mezzo separare posseggono tal differenza di densità da potersi con vantaggio sottoporre al trattamento sopra indicato, il quale è, infatti, di ben poco o nullo giovamento quando la sostanza da eliminare è pur essa di natura metallica. In tal caso bisogna indagare se i due minerali non godano, per avventura, di una qualche proprietà opposta così, da potere sopra di essa fondare un metodo speciale di separazione. Supponiamo ora che abbiasi un minerale misto di magnetite e di calcopirite, in tal caso è ovvio il pensare che, essendo la prima attirabile dalla calamita, mentre non lo è per nulla la seconda, si può, traendo partito di detta proprietà, separare

Digitized by Google

convenientemente i due minerali. Ed appunto di un processo di tal natura noi abbiamo qui ad occuparci, processo che da più anni è in azione presso una delle nostre principali officine metallurgiche, l'*Opifizio montanistico di Traversella*.

Preparazione elettro-meccanica dei minerali nell'opifizio montanistico di Traversella. — La miniera di Traversella è lavorata fino da tempo antico e può dirsi sconosciuto, poichè, quantunque si voglia far rimontare l'origine di essa ai bassi tempi dell'impero romano, i documenti più antichi che la riguardano non si riferiscono tuttavia che al XV secolo.

La magnetite fu pel passato il principale prodotto della miniera di Traversella, ma essendovisi in questi ultimi tempi scoperti alcuni belli arnioni di calcopirite discretamente ricca, si pensò di trarne partito: secondo il consueto, si volle andar troppo celeri e venne eretta una fonderia, ma quando la si dovette alimentare, si riconobbe allora che la calcopirite pura od anche associata a pochi minerali estranei costituiva un'eccezione, e che essa, invece, presentavasi d'ordinario disseminata in piccola proporzione nella magnetite.

Una tale associazione di magnetite e calcopirite, contenente per lo più dal 2 $^1/_2$ al 3 per 100 di rame, non si può in verun modo trattare come minerale di ferro, nè elaborare colla fondita qual minerale di rame, opponendovisi la carezza del combustibile ed anche la difficoltà della fusione. Niuna meraviglia, per conseguenza, se dopo pochi mesi di esercizio la citata fonderia fu condannata all'inattività.

Le masse di magnetite alquanto cuprifera erano tuttavia sì ragguardevoli in questa miniera, che uno fra i principali proprietarii della medesima, il cav. Ernesto Ricardi di Netro, pensò di trarne partito valendosi dell'elettro-magnetismo onde scevrare dalla calcopirite il minerale magnetico. Espose il suo disegno all'ing. Q. Sella, il quale immaginava, nel 1854, un piccolo apparecchio elettro-magnetico per i primi esperimenti, i cui risultati incoraggiarono ad istituirne altri sopra proporzioni assai maggiori ed in cui potessero venir messe in evidenza tutte quelle imprevedibili difficoltà ed inconvenienti, che sempre accompagnano la prima applicazione in grande di un qualsiasi trovato.

Il celebre meccanico Froment di Parigi aveva in allora appunto costruito un apparato elettro-magnetico composto di molti magneti temporanei, disposti circolarmente e radialmente ad un cilindro. Tale apparecchio era stato dal Froment costruito per commissione del Chenot, il quale intendeva valersene come appendice ad un suo metodo speciale di metallurgia del ferro, in cui, ridotto direttamente questo metallo da' suoi minerali per mezzo del carbone e dell'ossido di carbonio, doveva l'apparato suddetto separare le particelle di ferro spugnoso che si trovavano frammiste al carbone minuto e ad altri residui, nell'uscita delle cariche dal basso del forno.

Non molto dissimile dall'apparato del Chenot fu quello che il sopra citato meccanico ebbe a costruire pel Sella, e ciò non solo con pieno consenso, ma benanche con molta soddisfazione di Chenot, il quale si rallegrava che in circostanze molto diverse ed a tutt'altro scopo si potesse far uso di un apparecchio analogo a quello che egli proponevasi di adoperare come complemento della sua speciale metallurgia siderurgica; la quale è ormai molto in grande applicata in Francia e nel Belgio, e che se non diede fin qui tutti gli sperati risultamenti, ciò non toglie che possa quell'ingegnosissimo nuovo metodo, ulteriormente perfezionato in alcune sue parti, venir considerato come uno de' più importanti progressi metallurgici dei nostri tempi.

La prima elettro-cernitrice dell'opifizio montanistico di Traversella si componeva di due corone, sui raggi delle quali stavano disposte dodici coppie di elettro-magneti, o magneti temporanei. Sulle spire formate dal conduttore di filo di rame attorno ai cilindri di ferro dolce passava o no una corrente voltaica proveniente da una pila; il passaggio o l'interruzione della corrente era determinato da un commutatore speciale. Le corone portanti le elettro-calamite giravano attorno ad un asse parallelo a quello su cui ravvolgevasi la tela senza fine recante il minerale. Nel tempo stesso che l'asse delle corone trasmetteva alla tela un movimento continuo e regolare, determinava un movimento alternativo o piuttosto uno scuotimento ad un piccolo piano inclinato, che ricevendo il minerale da una tramoggia lo distribuiva alla tela.

Col mezzo della citata macchina vennero eseguiti per oltre un anno incessanti e svariati esperimenti onde ricercare quali fossero le condizioni migliori inerenti alla materia da elaborare e quali i perfezionamenti da introdursi negli apparati che si volevano destinare al lavoro in grandi proporzioni.

Sarebbe un diffondersi di soverchio, lo entrare in minuti particolari sulla condotta e sul risultato di tali sperimenti, i quali furono diretti con somma valentia dal dott. fisico Gaetano Burci; basterà quindi l'accennare per sommi capi essersi osservato:

1° Esser necessario ridurre il minerale in una grossezza che, per quanto era possibile, stesse entro i limiti di poco meno di $^1/_6$ a 2 millim. La polvere tenuissima per la leggerezza delle sue particelle, ed il minerale troppo grosso perchè contenente ancora la magnetite e la calcopirite saldate insieme, offrivano l'inconveniente di un trasporto meccanico non lieve di minerale di rame in un con quel di ferro, con grave perdita, per conseguenza, di prodotto utile.

Digitized by Google

2° Risultò pure indispensabile per tal lavoro la maggior possibile asciuttezza del minerale, poichè l'umidità stabilisce un'aderenza fra le varie particelle, ed anche in detto caso si ha trasporto meccanico e perdita ragguardevole di minerale di rame; oltre di che l'azione delle elettro-magneti si fa minore in ragione diretta del maggior grado di umidità del minerale, e non si può aumentarla col far più potente la pila, senza rendere più sfavorevoli le condizioni economiche del lavoro.

3° Per quanto riguardava gli occorrenti apparecchi, fu vista la necessità d'introdurre radicali cambiamenti nelle singole parti di essi. Si riconobbe, cioè, necessario di regolare perfettamente la quantità di minerale uscente dalla tramoggia, non meno che la grossezza dello strato di esso che è condotto sulla tela al dissotto delle magneti. Bisognava poter variare entro certi limiti la velocità relativa della tela, come anche la sua distanza dalle magneti, e sopprimere ogni sorta di rotismi dentati, i quali, per la densa polvere di minerale che talora facilmente si solleva, s'impastano e con rapidità si logorano. Conveniva, inoltre, aumentare non poco e rendere oblunga la superficie polare delle magneti temporanee, affinchè il minerale venisse a risentire sopra più estesa superficie l'azione di essi.

Ulteriori e lunghi esperimenti si dovettero poi eseguire per la ricerca di un conveniente distributore automatico della corrente; a tal fine si provarono successivamente, ma si dovettero l'un dopo l'altro abbandonare due diversi sistemi di commutatori, quantunque ingegnosissimi, stati immaginati all'uopo, l'uno dal Sella, l'altro dal Froment, e si addivenne finalmente all'attuale, ideato e costruito dal direttore tecnico dell'opifizio, signor C. Tocco, e che per ogni riguardo si può dire perfetto.

A tutte le accennate condizioni rispondono compiutamente le macchine oggi in uso presso l'opifizio di Traversella, e che per non poco differiscono da quella impiegata negli esperimenti preliminari.

Macchina elettro-cernitrice. — Nella Tavola annessa è rappresentata una di tali macchine vista nel verso longitudinale e trasversale. T (fig. 2) è la tramoggia in cui è caricato il minerale, che pel piano inclinato T' discende sulla tela senza fine *t, t, t, t*. R è una piccola paratoia che regola la discesa e quindi la grossezza dello strato di minerale sulla tela. Il movimento è trasmesso alla tela per mezzo della corda *c, c, c*, e di puleggie d'angolo, dall'asse stesso della ruota delle magneti, costituita da tre distinti cerchi di ghisa, sulla circonferenza esterna dei quali trovansi disposte le tre serie *e, e, e* di elettro-calamite, che sommano complessivamente a cinquantaquattro per ogni elettro-cernitrice. Sul punto più basso P (figura 2) della tela senza fine cade il minerale di rame che ha subita l'azione delle elettro-magneti, e sul piano inclinato P' della figura 1, la magnetite, abbandonata dalla serie orizzontale dei tre elettro-magneti *e'*.

Ognuna delle descritte macchine è alimentata da due elementi di pila di Bunsen (1), che durano in azione quarantotto ore continue. I fili di rame che conducono l'elettricità della pila al commutatore hanno due millimetri di diametro e sono ricoperti di guttaperca. La puleggia L (figura 2) è condotta per mezzo di coreggia da altra fissa ad un albero superiore di ferro, il quale è mosso, mediante un ingranaggio, dall'asse di una ruota idraulica. Il movimento così trasmesso è di quattordici a quindici giri per 1' rispetto alla ruota delle elettro-calamite, e di 0m,75 a 1m,35 per 1' rispetto alla tela. La forza occorrente pel movimento di ciascuna macchina è di circa 1/4 di cavallo-vapore. Finalmente la puleggia L' è folle, e dirigendo su di essa la coreggia, si arresta tosto il movimento ogni qual volta ciò occorre.

Il commutatore attuale, che si vede nella fig. 3, si compone di un disco di legno sulla cui circonferenza esterna sono infisse e fra loro isolate diciotto lastrette d'ottone corrispondenti alle diciotto serie radiali di elettro-magneti di cui è composta la macchina. Detto commutatore è fisso sull'asse della ruota delle elettro-magneti e l'uno e l'altra girano quindi con perfetta solidarietà. Trattandosi di un organo essenzialissimo della macchina, e che fu causa, in sul principio, di studii e preoccupazioni grandissime, pensiamo far cosa grata ai nostri lettori descrivendone con qualche minutezza il congegno. A B C (fig. 3) ed A' B' C' sono le tre serie di elettro-magneti diametralmente opposte della ruota. I tre rocchetti di caduna serie comunicano colle corrispondenti lastrelle del commutatore D, per mezzo di uno dei capi del conduttore che li avvolge, mentre i tre capi opposti di esso conduttore comunicano direttamente col polo positivo della pila. Una molla E, comunicante col polo negativo, preme inferiormente sulla circonferenza del disco D, sicchè girando il

(1) Il numero delle pile occorrenti per caduna elettro-cernitrice era in origine di otto e la durata loro di dodici ore appena, e si deve ai saggi miglioramenti apportativi dal signor C. Tocco predetto, soprattutto in ordine al commutatore, se il sovra indicato numero potè essere successivamente ridotto da otto a quattro e in ultimo a due, portandone nel tempo stesso la durata ad ore quarantotto. E qui ci si permetta una parola di ben meritato encomio a questo abilissimo quanto modesto direttore dei lavori. Attento e minuto osservatore, fornito d'indole immaginosa e di fino tatto pratico, senza che da alcuno sia stato mai iniziato nella scienza dell'elettricismo, giunse a correggere ad uno ad uno tutti i difetti della primitiva macchina del Froment, rendendola veramente industriale. (S. P.).

Digitized by Google

disco le lastrelle vengono ad una ad una a trovarsi a contatto con detta molla. In conseguenza di tale disposizione, ben si comprende come l'elettricità, comunicata successivamente dalla molla alle diciotto lastrelle, viene da queste trasmessa ai fili che avvolgono le elettro-calamite, e dopo averne percorse tutte quante le spire va finalmente a far capo in F, comunicante col polo opposto della pila, per modo che si stabilisce un circuito. Ora, mentre fissa rimane la molla E, gira invece, insieme colla ruota dei rocchetti, il disco su cui sono incassate le diciotto lastrelle, per modo che una di esse va successivamente ad essere premuta da E ed a ricevere così l'elettricità che trasmette alle tre elettro-calamite con le quali corrisponde, e che sono appunto quelle che nel girar della ruota trovansi alla lor volta con la estremità attraente al dissopra della tela senza fine, cioè A' B' e C' della fig. 3. Quanto alla distribuzione dei due capi del conduttore di cadun rocchetto, vedesi dalle figure che, mentre A C ed A' C' comunicano colla lastrella pel capo esterno del gomitolo e col polo positivo della pila pel capo interno, le disposizioni sono invertite, invece, per quanto a B e B'. È chiaro che mediante siffatta distribuzione, e supposto che le eliche delle elettro-magneti siano tutte dirette nello stesso verso, le polarità rimangono alternativamente invertite, essendo naturalmente invertito il senso della corrente. Ora la esperienza dimostrò appunto che con tale semplicissimo espediente si arrivava a duplicare quasi l'effetto utile delle elettro-magneti e si potè quindi ridurre il numero delle pile alla metà (1).

L'opifizio montanistico di Traversella, grandioso nelle sue forme, ed unico in Italia e fuori per la specialità dei lavori che vi si eseguiscono, consta essenzialmente di quattro edifizii di robusta costruzione, disposti come a gradinata sul pendio della valle e tutti fiancheggiati dal torrente Chiusella che ad ognuno somministra la necessaria forza motrice. Le quattro anzidette costruzioni rappresentano altrettante determinate fasi del trattamento metallurgico, e la disposizione loro in ordine scalare, mirabilmente adatta alla continuità del lavoro, corrisponde appunto al succedersi normale di quelle, cosicchè i minerali, entrando grezzi nell'officina più elevata, discendono affinandosi successivamente dall'uno all'altro edifizio, passando per ultimo ai forni che si trovano sul gradino più basso della scala. Le operazioni vi si compievano in origine nell'ordine seguente: 1° *macinazione*; 2° *lavatura*; 3° *elettro-cernita*; 4° *fusione*. Ora invece il minerale macinato è sottoposto immediatamente alle macchine elettro-magnetiche, e soltanto si eseguisce la lavatura su quella porzione di esso, da cui fu eliminata per tal mezzo la massima parte della magnetite.

Preparazione del minerale. — La calcopirite disseminata nella magnetite, e talora commista a poca ganga terrosa, rappresenta la massima parte della produzione attuale della miniera, che può ascendere annualmente dai 15 ai 20,000 quint. met.

Può nella maggior parte dei casi considerarsi questo minerale siccome un prodotto secondario della cernita grossolana eseguita alla miniera sul minerale di ferro: in altri casi poi, meno frequenti, esso deriva da vene di magnetite in cui il minerale di rame è disseminato in tutta la massa, ed allora la cernita alla miniera ha per iscopo essenziale di separarlo in gran parte dallo sterile.

Qualunque ne sia la provenienza, viene detto minerale trasportato all'opifizio in pezzi la cui ordinaria grossezza non è maggiore di un decimetro cubo. Quivi è rotto a mano in pezzi della grossezza di un uovo circa, ed in pari tempo se ne separa lo sterile. Ridotto in tali condizioni, viene trasportato ai cilindri stritolatori, dai quali, in varie passature, viene tutto quanto macinato, o ridotto quanto meno in frantumi di grossezza inferiore ai 2 millimetri. Nelle ventiquattr'ore si riducono a tale grossezza non meno di 100 quint. metr. di minerale, il quale viene allora trasportato ad una sorta di buratti, a mezzo dei quali subisce una ulteriore classazione in grossezza, cioè inferiore a $^1/_2$ millimetro, a 1 mill. e a 2 mill. Così classato si fa separatamente cadere nelle tramoggie delle macchine elettro-cernitrici.

La macina è composta di due cilindri stritolatori non scanalati che hanno un diametro di 0m,73 ed una lunghezza di 0m,23; essi fanno da dieci a dodici giri per 1', ed il loro allontanamento può variarsi a volontà fino a 12 mill. Ma quel che molto interessa di notare relativamente ai medesimi è l'immenso vantaggio che si è trovato sostituendo all'ordinaria cerchiatura di ghisa, soggetta a logoro celerissimo, cerchi di ferro di un sol pezzo che si pongono a caldo, procurando che il diametro interno di essi sia di 1 mill. minore di quello delle anime di ghisa che debbono rivestire. La durata di questi cerchi non è minore di un anno, riducendo in questo frattempo a grossezza inferiore a 2 mill. circa 3000 tonnellate di minerale.

Degne di nota sono poi le disposizioni immaginate e messe in opera dal prelodato direttore tecnico dell'opifizio, per la trasmissione del minerale, una prima volta macinato, ai buratti, per la classificazione di esso e pel rinvio delle parti rimaste grosse ai cilindri; è un ingegnosissimo sistema di circolazione automatica, che continua finchè il prodotto abbia raggiunto quel grado di divisione meccanica che al più utile lavorio delle elettro-cernitrici si conviene. Per com-

(1) Questa utilissima innovazione alle disposizioni primitive della macchina costruita da Froment è pure dovuta al sig. C. Tocco. (S. P.).

prendere in tutto il suo valore la bontà di tali disposizioni, basti il sapere che un solo operaio è addetto all'officina delle macine, per sorvegliarne il regolare andamento.

Le macchine magneto-elettriche, in numero di quattro, stanno sopra una robusta impalcatura che trovasi all'altezza di 8 metri circa dal suolo dell'officina destinata all'elettro-cernita ed alla lavatura. Esse, come rilevasi dalla fig. 4 della Tavola, sono disposte sopra una stessa linea e riunite fra di loro come in catena, cosicchè la magnetite esportata dalla prima macchina a destra A è trasmessa alla seconda di sinistra B, dove abbandona una parte della calcopirite stata attratta meccanicamente, insieme col minerale di ferro, dalle elettro-magneti della macchina A, da questa alla terza C e finalmente alla quarta D; sempre abbandonando sulla tela una certa quantità di calcopirite; e tal circolazione si ottiene mediante le norie o coregge e cassette O,O,O, ed i piani inclinati P, P, P. I residui, dopo essere ripassati così quattro volte all'azione delle magneti, cadono nel serbatoio E e pel canale L vanno a raccogliersi in F, altro serbatoio, soprastante alla laveria.

I minerali che in origine sottoponevansi al trattamento meccanico erano di diverse specie, le quali potevansi però dividere in due categorie distinte: 1ª minerale con molta ganga terrosa; 2ª minerale con ganga formata essenzialmente di magnetite. Il primo soltanto, dopo essere stato ridotto in polvere coll'azione combinata dei cilindri e dei setacci, veniva lavato col sistema delle tavole a scosse, al qual fine erasi costruita una grandiosa laveria che aveva una superficie di circa 350 metri quadrati. Ora però essendosi trovato conveniente di abbandonare la coltivazione del minerale suddetto, se ne sta pure inoperosa la laveria a tavole, non essendo essa applicabile alla separazione della magnetite dalla calcopirite, per essere troppo lieve la differenza del loro peso specifico.

Per contro, fu costruita e dà soddisfacentissimi risultati una laveria a colonna d'acqua, cui si sottopone il minerale magnetico che si raccoglie nel serbatoio E della quarta elettro-cernitrice. Detta magnetite, infatti, malgrado l'azione consecutiva delle quattro macchine, contiene pur sempre una quantità non dispregievole di minerale di rame, dal $^1/_2$ all'1 per 100, ed è quella porzione di esso che essendo in pulviscolo finissimo viene meccanicamente attratta insieme alla magnetite. Ora è appunto per la differenza di grossezza tra le particelle di magnetite e quelle della calcopirite che le due specie mineralogiche si possono aver separate col suddetto sistema di laveria, raccogliendosi la prima in breve tempo nella parte inferiore della colonna, mentre il pulviscolo ramifero rimane sospeso negli strati superiori di essa; non occorre quindi che di lasciar aperte apposite chiavette per raccogliere a parte le due porzioni della colonna liquida, e tutto ciò procede da sè, regolarmente e senza bisogno di alcuna sorveglianza. Tralasciamo di descriverne i diversi particolari, perchè ciò ci porterebbe troppo fuori dell'argomento; ma non possiamo a meno di accennare che anche al signor Tocco spetta il merito di sì importante sostituzione (1).

Si ottengono, in conseguenza, due slicchi cupriferi, uno a grani più grossi e più ricco, contenente cioè dall'8 al 12 per 100, in media, di rame, e che si ricava come prodotto immediato dalle macchine elettro-cernitrici; uno allo stato di pulviscolo minuto, che in media contiene soltanto dal 5 all'8 per 100 di rame, e che si ricava come prodotto della lavatura sopra descritta. Tali slicchi si vendevano finora in gran parte alla fonderia di rame di Valpellina in valle d'Aosta. Ora però, grazie alle migliorate condizioni commerciali in ordine al prezzo del carbone ed a quello del rame metallico, è intenzione del proprietario dell'opifizio di tentarne la fondita sul sito, lodevolissimo tentativo che sarà, ne siamo certi, coronato di prospero successo (2).

Processo di elettro-cernita del Chenot per la fabbricazione del ferro e dell'acciaio. — Il processo per la fabbricazione del ferro e dell'acciaio che va distinto col nome del suddetto autore si può riassumere in tre operazioni o periodi distinti, che sono i seguenti:

1° Si fa scelta di minerale di ferro naturalmente ricco e puro, o reso tale mediante opportuna preparazione, si riduce in frantumi e vi si mescola $^1/_3$ circa del suo peso di carbone di legno minuto.

2° S'introduce e si riscalda detta miscela nella camera chiusa di un forno, che ha molta analogia con quelli del sistema Appolt per la produzione del coke. Il prodotto di questa operazione è la così detta *spugna*

(1) L'efficacia della descritta laveria è tale che la magnetite rimane per essa si può dir totalmente privata di minerale ramifero, e potrebbe quindi servire qual materiale eccellente per la produzione del ferro, soprattutto col metodo dell'ingegnere Chenot. (S. P.).

(2) Se nella descrizione dell'opifizio montanistico di Traversella ci tornò di non lieve soccorso l'accurata notizia che il dott. G. Burci ne dettava nel 1864, dobbiamo poi essenzialmente alle squisite cortesie usateci dal cav. E. Ricardi di Netro se ci fu dato qui di corredarla di particolari numerici e descrittivi assai interessanti, siccome quelli che riguardano le ultime modificazioni introdotte e nell'insieme della lavorazione, e in ordine agli apparati. I nostri più sentiti ringraziamenti, pertanto, ed un sincero plauso al chiaro patrizio, cui sta cotanto a cuore il prestigio della nostra industria mineraria e metallurgica. (S. P.).

Digitized by Google

di ferro; un misto cioè di particelle di ferro ridotto con carbone minuto ed altri residui.

3° Si sottopone la suddetta miscela all'elettro-cernita per averne la spugna di ferro pura, che poscia mediante il calore e la compressione si riduce a massa compatta.

Tralasciamo di descrivere la macchina elettro-cernitrice di Chenot, essendo essa fondata sullo stesso sistema della già descritta trattando dell'opifizio di Traversella.

Parrebbe, d'altronde, che lo stesso Chenot, traendo partito dalla molto differente densità tra il ferro spugnoso ed il carbone, abbia in seguito, assai meglio che con le elettro-cernitrici, raggiunto il suo scopo col mezzo di un ventilatore, siccome rilevasi da una memoria pubblicata dal Grateau (*Mémoire sur la fabrication de l'acier fondu par le procédé Chenot*, Parigi 1859). Ma tutto ciò non sminuisce per nulla il principal merito dell'autore suddetto, quello cioè di avere iniziata una novella e importante applicazione dei fenomeni dell'elettro-magnetismo.

Macchina a magneti per la separazione della limatura di ferro da quelle di rame, di ottone, ecc. — Il signor Vennin di Lilla ha fatto costruire, per le officine in cui si lavora contemporaneamente il ferro ed il rame, un piccolo apparecchio per separare il ferro, la ghisa e l'acciaio in trucioli od in limatura, dai residui di ugual forma di rame, di bronzo, di ottone o di qualsiasi altro metallo o lega non magnetici.

La materia da cernere è versata in una tramoggia, dalla quale si riversa sopra un piano inclinato, cui un eccentrico comunica un leggiero ma continuo scuotimento. In prossimità ed alquanto al dissotto dell'orifizio d'uscita del suddetto piano trovasi un tamburo cilindrico di rame, sulla circonferenza del quale affiorano le estremità polari di un certo numero di magneti a ferro di cavallo.

La limatura di ferro o di ghisa trattenuta dalle magneti viene a sua volta distaccata dall'azione di una spazzola cilindrica che gira sopra un asse parallelo a quello del tamburo; quella degli altri metalli cade, isolata, in una scatola speciale, da cui si raccoglie dopo caduna operazione.

La fig. 5 della Tavola citata rappresenta l'apparecchio del Vennin. A è il tamburo formato dalle calamite *a* a ferro di cavallo che si vedono soltanto di costa. B è una spazzola cilindrica per distaccare la limatura di ferro, animata da un movimento continuo di rotazione, che le è trasmesso dalla puleggia *b* dell'albero del tamburo. C è il sostegno della macchina, D la tavola inclinata che il movimento dell'eccentrico *d* scuote continuamente. E è la tramoggia per cui le limature sono trasmesse per distribuzione continua e regolare alle ruote delle magneti. Il tamburo gira nel verso indicato dalla saetta; le particelle non trattenute cadono a sinistra dell'apparecchio; il ferro e la ghisa sono raccolti a destra e al dissotto della spazzola B.

Nelle esperienze che furono eseguite sulla macchina Vennin presso il Conservatorio di arti e mestieri di Parigi, fu ampiamente riconosciuta l'utilità di essa, soprattutto nella grande industria. Una macchina a magneti di Vennin di non grossa mole può preparare nello spazio di un'ora 100 chilogrammi di limatura.

II. L'elettricità applicata alla riduzione dei composti metallici. — Diremo ora come si possa far uso dell'elettricità nella riduzione di un gran numero di composti metallici. Tutti i metalli possono venir isolati mediante l'azione chimica delle correnti voltaiche; non tutti però con uguale facilità. Con pochi elementi di pila, infatti, si possono ridurre le soluzioni di zinco, di ferro, di stagno, d'antimonio, d'arsenico, di bismuto, di rame, di piombo, di mercurio, di argento, di oro, di platino, soprattutto se in istato di sali in oso od in quello di soluzione alcalina; con pile anche molto energiche i sali d'uranio, di cromo, di magnesio non subiscono decomposizione veruna, e sono necessarie condizioni speciali per ottenerli ridotti mediante l'elettricità. Quanto ai metalli alcalini, è noto doversi impiegare un apparecchio voltaico composto di un numero grandissimo di coppie, ed usare il mercurio quale elettrodo negativo.

Bunsen immaginò un metodo elettro-chimico, mediante il quale ha potuto ottenere la riduzione di diversi metalli i cui ossidi erano considerati come irriducibili o quanto meno difficilmente riducibili; tali metalli sono il cromo, il manganese, il calcio ed il bario. Il metodo del precitato autore consiste nel far passare una corrente voltaica costante nella soluzione acquosa del cloruro di cui vuolsi isolare il metallo. Secondo è maggiore o minore la superficie immersa dell'elettrodo negativo, ed a seconda del maggiore o minor grado di concentrazione del liquido salino, si può ottenere ora l'ossido, ora il metallo. Ecco come opera il Bunsen per avere una corrente energica abbastanza, da vincere le più forti affinità: un crogiuolo di carbone ripieno d'acido cloridrico forma il polo positivo della pila. Il detto crogiuolo trovasi a sua volta collocato in un altro di porcellana che vien riscaldato a bagno maria; nel centro del piccolo crogiuolo di carbone s'introduce un piccolo vaso poroso contenente il liquido da decomporre, nel quale immergesi una piccola lastra di platino che costituisce il polo negativo. Mediante siffatta disposizione, la corrente irradia da tutta la superficie interna del crogiuolo di carbone, verso la superficie relativamente limitata della lastrina di platino negativa, e concentrandosi così sopra questo piccolo spazio, acquista un'attività decomponente somma.

Potassio. — Il primo processo elettro-chimico

Digitized by Google

per isolare il potassio è naturalmente quello di Davy, da cui si può ben dire che trasse la sua origine la elettro-metallurgia. Si colloca un pezzetto di potassa non totalmente secca sopra una lastra di platino posta in comunicazione col polo positivo di una pila a cassette di 200 coppie, e si chiude il circuito con un filo di platino che si preme sulla parte superiore del pezzo, e che comunica col polo negativo; oggidì si ripete l'esperienza di Davy impiegando venti o trenta elementi di Bunsen invece dei duecento della pila a truogoli. Appena il circuito è chiuso, si manifesta un'azione vivissima e la potassa entra in fusione in vicinanza dei due elettrodi. Sul polo negativo non vedesi svolgimento alcuno di gas, ma vi si depongono piccoli globuli di risplendenza metallica e che, appena formati, bruciano con fiamma viva producendo come una specie di esplosione; la materia di tali globuli è appunto il potassio, il quale, appena ridotto, riprende ossigeno dall'aria e dall'acqua ritornando al primitivo stato.

Siccome l'accennato processo non forniva a stento che una tenuissima quantità di potassio, si pensò che, combinandolo, a misura della sua riduzione, col mercurio sarebbesi per tal modo sottratto in grandissima parte dall'azione dell'ossigeno atmosferico e che quindi non sarebbe stato difficile l'ottenerlo in più gran copia. Seebech tradusse in pratica detto principio nel modo che segue e senza punto impiegare gran numero di coppie voltaiche: scavò una cavità entro un pezzo di potassa e la riempì di mercurio; collocò detto frammento sopra una lastra di platino comunicante col polo positivo della pila, ed il polo opposto mise a contatto col mercurio. Osservò che l'alcali veniva decomposto e che il suo radicale si univa al mercurio formando un'amalgama sopra cui l'aria esercitava pochissima azione. Colla distillazione in apparecchio privo d'aria ottenne poscia isolato il potassio.

Lo stesso metodo elettro-chimico con cui abbiamo detto ottenersi il potassio, serve per isolare il *sodio*, il *litio*, il *bario*, lo *stronzio* ed il *calcio*.

Magnesio. — Si può isolare per via elettro-chimica anche senza il concorso del mercurio. Becquerel, infatti, l'ottenne in forma cristallina operando sul cloruro di magnesio in soluzione, mediante correnti debolissime ma regolari e lungamente protratte. Il metodo più conveniente però consiste nel far reagire la corrente sul cloruro di magnesio allo stato di fusione. A tal fine Bunsen prepara dapprima il cloruro di magnesio perfettamente anidro (è condizione indispensabile per la buona riuscita dell'esperienza), calcinando in un crogiuolo di platino una miscela di cloruro di magnesio e di sale ammoniaco. La massa si contrae per la dispersione del cloruro d'ammonio, ed il cloruro di magnesio si raccoglie sul fondo del crogiuolo.

Per decomporre il cloruro di magnesio mediante la pila, si può far uso di un crogiuolo di porcellana alto 10 centim. e largo da 6 a 7 centim. Si divide la parte superiore ($^4/_5$ circa) di detto crogiuolo in due cellule mediante un diaframma di porcellana porosa, e ciò allo scopo che il cloro il quale rendesi libero al polo positivo della pila sia tenuto a distanza dal magnesio. Si munisce il crogiuolo di un coperchio di terra refrattaria in cui si praticano due fori corrispondenti ad ognuna delle due cellule. Nei detti due fori introduconsi a fregamento i due elettrodi, formati col carbone delle storte del gas. Il carbone che deve costituire il polo negativo della pila si munisce di incisioni dentellate e dirette obliquamente dal basso in alto; e tale disposizione serve a trattenere i globuli del magnesio, che altrimenti, per la loro leggerezza a fronte della densità del liquido, tenderebbero a guadagnarne la superficie, dove giunti si riossiderebbero. Per decomporre coll'elettricità il cloruro di magnesio fuso occorre una pila di Bunsen di 8 a 10 elementi.

Alluminio. — Si ottiene con metodo elettro-chimico, sottoponendo all'azione della corrente il cloruro doppio d'alluminio e di sodio allo stato di fusione. L'elettrodo-negativo può essere di carbone oppure di platino, il positivo vuol essere di carbone. Un picciol numero di elementi di Bunsen è sufficiente a decomporre il cloruro doppio di alluminio e di sodio. Le prime porzioni di metallo con tal processo ottenute sono sempre fragili. Si può tuttavia, operando con cloruro d'alluminio puro, scevro soprattutto da ferro, ottenere colla pila un metallo altrettanto compatto ed omogeneo quanto può esserlo quello che si ottiene per via di reazione chimica.

Manganese. — Ottiensi detto metallo col processo di Bunsen descritto a pag. 286; il prodotto però è ossidabilissimo, forse per lo stato di porosità che lo distingue dal manganese ottenuto per fusione.

Il *ferro*, lo *zinco*, il *cadmio*, il *niccolo*, il *cobalto*, lo *stagno*, il *piombo*, il *rame*, il *mercurio*, l'*argento*, l'*oro* ed il *platino* si ottengono per via elettrica con metodi relativamente molto più facili che non siano quelli ora descritti, ma della riduzione di essi diremo nell'articolo GALVANOPLASTICA, dovendo noi qui specialmente occuparci di quei metodi di riduzione elettro-chimica che entrarono nel dominio industriale quali mezzi propriamente metallurgici. Stando in detto ordine di fatti, il còmpito nostro rimane di sua natura limitato ad un piccol numero di metalli, e questi sono l'argento, il piombo ed il rame.

I minerali d'argento, di piombo e di rame essendo clorurati o solfatizzati, e detti cloruri o solfati venendo poscia disciolti o mediante l'acqua salata od anche solo coll'acqua comune, quando non si tratta che di minerali di rame, se ne può determinare la riduzione con due maniere distinte quantunque molto

Digitized by Google

affini: la prima e la più semplice consiste nel ridurre il metallo dalla sua dissoluzione salina, immergendo in essa un metallo più ossidabile; la seconda è fondata sull'azione chimica decomponente delle correnti voltaiche.

Trattamento elettro-chimico dei minerali d'argento. — Allorchè s'immerge in una soluzione di cloruro d'argento in acqua satura di sal marino una lastra di ferro, di zinco, di rame o di piombo, il cloruro è decomposto, l'argento si depone sulle lastre anzidette, ed il cloro combinandosi col metallo più ossidabile dà origine ad un novello cloruro che rimane disciolto nel liquido.

Giova però di avvertire che non tutti i metalli che sopra citammo sono egualmente appropriati allo scopo. Così, se impiegasi il ferro, l'acqua salata va saturandosi gradatamente di cloruro ferroso, il quale si converte a contatto dell'aria in cloruro ferrico solubile ed in ossicloruro insolubile che in breve tempo riveste la superficie immersa delle lastre, rallentandosi così od anche cessando affatto ogni ulteriore reazione. L'inconveniente è anche maggiore quando la soluzione contiene composti ramosi.

In luogo del ferro si possono impiegare lo zinco, il piombo od il rame; se non che lo zinco divide quasi tutti gl'inconvenienti del ferro e quello in ispecie di ridurre, insieme coll'argento, i composti di piombo e di rame e di quelli altri metalli ugualmente riducibili, che soventissimo coesistono nel minerale. Facendo uso del piombo, l'inconveniente lamentato è minore e l'argento si depone in istato di molto maggiore porezza; ma la decomposizione è lunga, soprattutto negli ultimi periodi, per l'aderenza del precipitato metallico sulla superficie della lastra precipitante.

L'impiego del rame è accompagnato da inconvenienti identici e che si mostrano anche in modo più manifesto quando il liquido non contiene disciolta che una piccola quantità di argento, avvegnachè in tal caso la superficie della lastra si ricopra di uno strato d'argento continuo e aderente che impedisce ogni ulteriore reazione.

Dimostrati così gl'inconvenienti che derivano dalla decomposizione immediata del cloruro d'argento mediante il ferro, il piombo ed il rame, ci faremo ad esporre il processo elettro-chimico propriamente detto. Esso consiste nell'impiego di coppie voltaiche composte di lamine di zinco o di ferro associate a lamine di rame, di piombo, di latta, od a masse di carbone ben denso, come quello delle storte; le lastre del metallo non ossidabile, ovvero le sostanze conduttrici non metalliche sono poste a contatto immediato colla dissoluzione argentifera, mentre che le lastre del metallo ossidabile sono disposte in un diaframma permeabile, pieno soltanto di acqua salata; le une e le altre si riuniscono poi esternamente al liquido con un arco conduttore. L'azione che l'acqua salata esercita sul metallo ossidabile, determina la produzione di una corrente elettrica, la cui intensità è sufficiente a decomporre il cloruro d'argento. L'apparecchio di decomposizione può essere in tal caso formato di una tinozza di legno o di un recipiente a pareti permeabili di tela da vele o di legno, che si dispone entro la tinozza e concentricamente ad essa. Nel recipiente esterno si versa la soluzione argentifera in cui s'immerge una lastra di rame o di latta, e il diaframma interno si riempie di soluzione satura di sal marino in cui è immersa una lastra di zinco o di ferro; riunendo con un arco conduttore la sommità emergente delle lastre, si avrà un vero elemento di pila che favorisce gagliardamente la riduzione del cloruro d'argento.

L'azione riducente si può di molto rinvigorire se si riuniscono più elementi in batteria. Becquerel, che eseguì in proposito moltissimi esperimenti, ha potuto, fra le altre particolarità, osservare che nello spazio di sei ore ogni lastra negativa di un apparecchio costituito di sei coppie aveva ridotto $0^{gr},0690$ di argento; mentre che, in ugual tempo, una coppia identica alle prime, ma isolata, non ne aveva potuto somministrare poco presso che la metà, e che con un apparecchio di due coppie, la quantità di metallo ridotto era per caduna di $0^{gr},0450$.

Esistono minerali che nel trattamento elettrochimico forniscono alle lastre negative, che sono di rame, una deposizione metallica aderente che resiste all'azione degli acidi nitrico e solforico diluiti e caldi e che è costituita in massima parte da sottocloruro d'argento. Duport, in alcune esperienze instituite al Messico, trovò che l'inconveniente lamentato si verificava soprattutto negli ultimi periodi dell'operazione e che proveniva perciò dall'indebolimento della corrente; avrebbe pure osservato lo stesso autore che, sostituendo al rame la latta, il lamentato fenomeno di aderenza si verifica in proporzioni molto minori. Quanto al modo di giunzione delle lastre positive e negative pei loro conduttori esterni, il mezzo più sicuro fu riconosciuto essere il mercurio, in cui s'immergono gli estremi dei due opposti conduttori.

Finora abbiamo considerato il minerale d'argento come se andasse immune da ogni altro metallo; ma ben noto è invece che rarissime sono in natura le specie mineralogiche le quali contengano argento esclusivamente, e che in molti casi i minerali il cui trattamento ha per iscopo l'estrazione di questo metallo, sono galene o piriti di rame o di ferro che il prezioso metallo contengono in quantità più o meno tenue, disseminato nella massa del minerale.

Detti minerali, arrostiti o no, secondo le circostanze, si sottopongono al noto trattamento che ha per iscopo di convertire l'argento, qualunque sia lo

stato in cui può trovarsi nel minerale, in cloruro, ed i solfuri di piombo e di rame nei rispettivi solfati; trattamento che, come fu detto nell'articolo ARGENTO (METALLURGIA DELL'), si fa, a norma dei casi, o per via umida o per via secca. I composti metallici risultanti dal lavoro della clorurazione e solfatizzazione sono a loro volta disciolti nell'acqua satura di sale, o nell'acqua semplice, se non si tratta che di minerali di rame; ne risulta intanto che il liquido da sottoporsi al trattamento elettro-chimico pei minerali d'argento, contiene nel maggior numero dei casi argento e piombo, e molte volte anche il rame contemporaneamente disciolti.

Secondo Davelouis, l'acqua satura di sal marino discioglie alla temperatura ordinaria una quantità di cloruro d'argento che corrisponde a 0,0008 d'argento metallico, ed alla temperatura della bollizione 0,0017.

Becquerel tuttavia dice erronei i dati del suddetto autore, ed ammette che alla temperatura ordinaria un litro di acqua satura di sale possa disciogliere tutt'al più 0gr.807 di cloruro d'argento, corrispondenti a 0gr,605 d'argento metallico. (Becquerel, *Traité d'électricité et de magnétisme*).

Quanto al solfato di piombo, l'acqua di sale alla temperatura ordinaria può discioglierne una quantità corrispondente a circa 21gr,5 per litro. Giova però non dimenticare che i dati sovra esposti perdono gran parte del loro valore nel caso pratico, 1° per l'impurezza delle soluzioni di sale marino; 2° perchè i minerali contengono quasi sempre, oltre ai due accennati composti, diversi altri sali metallici, ed in ispecie solfati di ferro e di rame, che contemporaneamente si disciolgono nell'acqua salata.

È noto che, ogniqualvolta due o più sali si trovano frammisti in un liquido su cui reagisca una corrente voltaica, l'attività riduttrice di essa non si esercita simultaneamente sopra tutti i composti disciolti, e che il processo di decomposizione si può, fino ad un certo punto, dividere in altrettanti periodi consecutivi, quanti sono i metalli disciolti nel liquido, a meno che il composto più difficilmente riducibile trovisi in massa preponderante rispetto a quello di più facile decomposizione, e che la corrente non sia troppo intensa.

Se, infatti, sottopongasi all'azione di una corrente di una certa costanza e di non grande intensità una soluzione composta di 1 molecola di nitrato d'argento e di 2, 4, 8, 16, 32 molecole di nitrato di rame, la decomposizione di quest'ultimo non incomincia che quando il numero delle sue molecole stanno a quelle del nitrato d'argento : : 60 : 1. Se aggiungansi nuove molecole di nitrato di rame, si arriverà anche a tal punto in cui il prodotto della elettrolisi conterrà argento e rame in proporzioni uguali.

Ma se le masse possono modificare la legge delle decomposizioni elettrolitiche, non minor turbamento, come fu detto sopra, può indurvi il diverso grado di energia della corrente, la quale, se di troppo intensa, potrà ridurre ad un tempo tutti i composti metallici disciolti in un liquido, qualunque sia la robustezza dei loro aggregati molecolari.

Dalle cose ora esposte risulta essere pressochè impossibile di ottenere elettroliticamente isolati l'argento, il piombo ed il rame, trovandosi i due ultimi metalli in quantità proporzionalmente troppo grande per rapporto all'argento. Un qualche vantaggio tuttavia ottiensi, si avrà cioè un precipitato elettrochimico assai ricco d'argento, impiegando un elemento di pila debolissimo, ed a ciò si ottempera colla sostituzione del piombo al zinco come elemento negativo della pila.

Col processo ora indicato pei minerali d'argento, si possono ugualmente trattare le galene per isolare il piombo.

Affinamento del deposito elettro-chimico. — Il prodotto delle operazioni precedentemente descritte, e che sappiamo essere costituito per lo più di argento, di piombo e di rame, in uno stato di grande divisione, deve essere anzitutto ben lavato onde eliminare tutto il cloruro di sodio; ciò malgrado, ed eccezione fatta dell'argento, gli altri due metalli si ossidano con rapidità e si trasformano quasi totalmente in ossicloruri ed in carbonati.

Facendo fondere la miscela in una coppella, si perde circa 0,1 dell'argento che contiene, il quale trovandosi pure allo stato di cloruro si disperde. Si potrebbe fondere prima con litargirio e carbone e passare poscia alla coppella il piombo ottenuto; ma siffatto metodo non sarebbe conveniente in un trattamento industriale, giacchè richiede grande quantità di piombo per eliminare tutto il rame.

Berthier propose un metodo per cui si possono ottenere economicamente i tre metalli, il rame, il piombo e l'argento, allo stato di purezza. Il metodo del suddetto autore si riassume nelle operazioni seguenti: trattare la miscela dei tre metalli con acido acetico; precipitare il rame mediante lastre di piombo; evaporare il liquido onde raccogliere l'acetato di piombo che si rilascia in commercio, e fondere, per ultimo, il residuo argentifero con piccola quantità di carbonato di soda o di calce, ricavandosi così un argento purissimo.

I prodotti metallici ottenuti colla coppia piombo e rame non contengono che piombo ed argento; è cioè una miscela che può considerarsi come un ricco piombo d'opera, contenente da 0,20 a 0,25 d'argento, che si può sottoporre immediatamente alla coppella, non senza tuttavia premunirsi contro la volatilizzazione del cloruro d'argento che può formarsi quando si lascia esposto all'aria il prodotto non peranco ben lavato.

Digitized by Google

Davelouis, che molto si occupò del trattamento elettro-chimico nel Chilì, propose di trattare il prodotto metallico con una soluzione di percloruro di ferro a 20° B., affine di disciogliere il rame ed il piombo; ma l'argento così ottenuto è ben lungi dal trovarsi puro, giacchè non contiene che 0,14 di fino, come si ebbe a riconoscere da diversi saggi.

Quanto al piombo proveniente dal trattamento elettro-chimico delle galene, è d'uopo notare che è sempre molto piroforico; pel suo stato di grande divisione; per conseguenza è d'uopo evitare di portarlo a compiuta secchezza, chè altrimenti si ossiderebbe in totalità colla elevazione della temperatura. Per fonderlo è duopo modellarlo in pani umidi di 10 a 20 chilogr., che s'introducono in un crogiuolo od in forno a manica, con un eccesso di carbone (1).

Trattamento elettro-chimico dei minerali di rame propriamente detti. — Lo scopo del trattamento elettro-chimico quello essendo di ottenere immediatamente ridotti i metalli contenuti nei minerali, sia allo stato di miscela, sia separandoli successivamente gli uni dagli altri, ben si comprende come detto metodo sia applicabile anche ai minerali di rame, propriamente detti, e soprattutto alle piriti ramose, avvegnachè sia sempre facilissimo in questo caso di trasformare il solfuro di rame in solfato, anche senza il concorso dell'acido solforico.

Ottenuto il solfato, si potrà trattarlo semplicemente con vecchia ferraglia per ottenerne il così detto rame di cementazione, che, come ben si sa, è sempre impuro e ferrifero; ovvero si riduce il liquido a concentrazione e si tratta col metodo elettro-chimico. Gli apparecchi elettro-chimici possono essere disposti in maniera da ricavare, a volontà, o rame allo stato polverizzato, o rame in lastre. Degli apparecchi descritti pel trattamento dei minerali d'argento, potendo servire per avere il rame polverulento, non faremo più parola, e ci occuperemo invece delle disposizioni state proposte per avere direttamente il rame in lastre. Prima condizione per raggiungere siffatto scopo si è che il liquido si mantenga costantemente al massimo di saturazione, e ciò si ottiene mediante le disposizioni semplicissime state proposte da Gauthier de Claubry e Dechaud.

Se sovrappongansi in un vaso due soluzioni sature, l'una, più densa, di solfato di rame, l'altra, meno densa, di solfato di ferro; se nella prima s'immerge una lastra di rame, nell'altra una lastra di ghisa, e che un conduttore metallico riunisca le due lastre, si avrà una coppia voltaica la cui intensità è sufficiente a decomporre il solfato di rame: l'ossigeno e l'acido del solfato si portano sulla ghisa, per cui s'ingenera novella quantità di solfato di ferro, mentre il rame si depone sulla lastra di rame formante il polo negativo della pila.

Il rame che si riduce nei primi momenti, è allo stato di purezza chimica; ma il ferro, diventando sempre più abbondante nel liquido, in parte rimane poi anch'esso ridotto precipitandosi contemporaneamente col rame, il quale si mostrerà prima alquanto più fragile, e si deporrà poscia in istato polverulento, contribuendo anche a ciò l'impoverirsi continuo della soluzione ramosa.

Affine di rimanere nelle condizioni primitive, indispensabili, come abbiamo detto, per avere rame puro ed in forma di deposito regolare, occorrerà pertanto di eliminare a misura del bisogno la soluzione divenuta meno densa del solfato di rame, e quella fattasi troppo densa del solfato di ferro; ed è in ciò appunto che consiste il principale perfezionamento introdotto nel trattamento elettro-chimico dei minerali di rame.

L'apparecchio che soddisfa a siffatte condizioni è costituito delle parti seguenti: di una cassa di legno rivestita interamente di piombo, ed intonacata in seguito di cera o di altra analoga sostanza, e destinata a ricevere la soluzione di solfato di ferro. Detta cassa va munita di due aperture: una superiore per l'introduzione del liquido normale, l'altra inferiore per la eliminazione dei liquidi divenuti troppo densi. Nell'interno di questa prima cassa e ad una conveniente distanza dalle sue pareti stanno sospese parecchie cellule di lastra di rame o di ferro piombato, le cui pareti laterali sono traforate e munite di fogli di cartone solidamente infissi, servendo così di diaframma poroso. Per un tubo che arriva fino alla parte inferiore di dette cellule si può introdurre la soluzione satura di solfato di rame, per un'apertura praticata nella parte superiore si può spillare la soluzione debole.

In ognuna di dette cellule si colloca una lastra, destinata a ricevere il deposito di rame; nella vasca esterna, ed in corrispondenza delle varie cellule, si fissano a dimora altrettante lastre di ghisa, destinate a produrre l'azione voltaica.

Speciali conduttori metallici servono a stabilire le comunicazioni fra le diverse parti della coppia; e si regola l'apparecchio in modo che vi arrivi a piccole intermittenze altrettanta soluzione satura di solfato di rame e soluzione normale di ferro, quanta è la soluzione debole di rame e la troppo densa di ferro che vengono eliminate; l'azione continua da sè senza richiedere alcuna sorveglianza.

Inoltre, per facilitare il passaggio della corrente fra le due soluzioni separate dai diaframmi di cartone, sopra di essi è praticata una serie di piccoli

(1) A Grenoble (Francia) avvi un'officina pel trattamento elettro chimico dei minerali d'argento provenienti dal Messico, dal Perù e da diverse parti dell'Europa. Detta officina conta già parecchi anni di non interrotto lavoro, e pare destinata a prospero avvenire. (S. P.).

fori, alquanto al dissotto del livello superiore della placca negativa; per siffatto espediente, la soluzione di solfato di ferro normale, che forma lo strato superiore della vasca esterna, va a spandersi sopra quella di rame, e l'apparecchio trovasi così di continuo ricondotto nelle condizioni primitive.

Allestito una prima volta l'apparecchio, altro più non occorre che di togliere le lastre di rame quando abbiano raggiunto una conveniente grossezza, e ripristinare le lastre di ghisa di mano in mano ch'esse vengono disciolte.

La precipitazione del rame mediante il ferro, nei procedimenti di concentrazione, si può pure, fino ad un certo punto, considerare come un fatto di elettrometallurgia, essendovi sviluppo di elettricità contemporaneamente alla riduzione del sale di rame; ma l'elettricità, nel caso cui ora accenniamo, non è che un fatto accessorio e secondario della riduzione metallica, la quale realmente non è determinata che dalla chimica affinità; mentre che nei casi di cui sopra si è fatto parola l'atto riduttivo è una vera conseguenza dell'azione elettrica. Rimandiamo quindi il lettore all'articolo RAME (METALLURGIA DEL) per tutto quanto riguarda ai metodi di riduzione del rame per via umida.

ELETTUARII (*farm.*). — Gli elettuarii, detti eziandio *confezioni* ed *oppiati*, sono medicamenti che hanno la consistenza di pasta molle, e che si compongono di varie polveri, impastate con uno sciloppo semplice o composto, preparato in precedenza collo zucchero e col miele, a cui si associano anche polpe, estratti, sali e qualche altra materia di natura minerale.

La forma di elettuario è preferita per rendere più uniforme ed intima la mescolanza delle polveri e sostanze diverse associate insieme, che per lo più sono numerose, e per agevolarne l'ingestione, dacchè la consistenza pastosa, accostando le particelle, rende l'insieme meno voluminoso, più coerente e più agevole da ingollare. Oltre di che, quello stato morbido favorisce qualche lenta reazione tra i principii attivi associati nel misto eterogeneo, tanto che a poco a poco ne fa svolgere qualche nuova proprietà, onde certi elettuarii, come la teriaca, non sono apprezzati se non allorquando siano preparati dopo un dato tempo.

Certuni portano opinione che gli elettuarii degli antichi, per la copia stragrande e differentissima delle sostanze associate insieme, non rappresentino che una mescolanza empirica qualsivoglia di materie cui si attribuissero virtù medicinali, unite più alla rinfusa, che non con un certo criterio direttivo. Se non che in questo giudizio s'ingannano, almeno in parte. Non è da negare che certi ingredienti non vi fossero intromessi più per una creduta efficacia, di quanto che realmente la possedessero; che parecchi di essi non contrastino per le singole loro azioni; ma non è men vero che nello sceglierli si procedeva con dati riguardi e conforme alle opinioni prevalenti. Volendosi, per esempio, che l'elettuario giovasse per certe infermità, si faceva eletta delle sostanze adatte, o stimate tali; ma credendosi che, oltre le qualità curative, altre ne sviluppassero di malefiche, cioè quelle che operavano sugli organi, loro si maritavano i correttivi in cui risiedesse la forza di eliderne l'influenza nociva. Poi si associavano i cooperanti, uno avente la proprietà di sprigionare gli umori cattivi, e l'altro di farli evacuare. In complesso l'elettuario doveva risultare di tale composizione, da ridonare la salute in casi presupposti di malattie, senza danneggiare l'economia organica per altri lati.

Oltre a ciò, se opinavasi che certi medicamenti, somministrati da soli, non fossero bastevoli per conseguire lo scopo desiderato, loro si aggiungeva altra materia che ne agevolasse l'azione; pertanto il polipodio era considerato come l'ausiliare della scammonea, poichè dicevasi staccare le vischiosità, che poi la scammonea espelleva. Così pure si aggiungevano ai drastici le sostanze acri, perchè attirassero gli umori dalle parti lontane del corpo, e le fornissero alla potenza purgativa di quelli.

Avendosi fede, presso gli antichi, che gli elettuarii fossero atti a guarire più mali, ed in modo il più appropriato ad ottenere gli effetti salutiferi, loro si attribuivano maravigliose e molteplici qualità benefiche, e si glorificavano con nomi pomposi che ne significassero l'alto valore. Pertanto avevansi l'*elettuario sacro*, il *catolicon* od universale, il *prestantissimo*, il *benedetto;* il nome di *teriaca*, da θηριον (animale velenoso), voleva dire che reputavasi la panacea contro tutti i veleni.

Questa sorta di medicamenti, numerosa presso i nostri avi, ora è caduta quasi del tutto in disuso, salvo alcuni pochi, dotati di proprietà veramente efficaci, e che non si potrebbero surrogare con sostanze semplici, e di altri che la pratica dimostrò utili in certi casi speciali. Si chiamano poi indifferentemente elettuarii, oppiati e confezioni; e gli antichi denominavano oppiati in particolare quelli in cui l'oppio partecipava.

Al presente si dà il nome di oppiato a quegli elettuarii magistrali che si preparano mescendo una o più polveri, di mano in mano che sono richieste, con tanto di sciloppo da averne una massa pastosa; differiscono appena dalle conserve fatte con polveri, acqua e zucchero; ma ora per conserve s'intendono piuttosto quei medicamenti che si preparano con polpe di piante fresche.

Fa d'uopo che si osservino alcune regole per la preparazione degli elettuarii:

1° Le materie secche devono essere polverizzate ad una ad una, conforme alle regole che si osser-

Digitized by Google

vano per la polverizzazione, indi mescolate in tale stato in modo d'averne una polvere sola.

2° Allorchè tra gl'ingredienti degli elettuarii sono gommoresine molli, e vi ha pur anco un qualche eccipiente capace di sciogliere, si deve premettere la loro soluzione alla mescolanza colle polveri. Se l'eccipiente non è tale da sciogliere, si cercherà di stemperarvele il più minutamente che si possa, aiutandone la stemperazione con un poco delle polveri, le quali infrapponendosi tra le particelle che si vanno disunendo, impediscano che si aggreghino di nuovo.

3° Gli estratti devono essere rammolliti, e qualora fossero secchi si scioglieranno nell'acqua, e se ne concentrerà la soluzione al bagno maria.

4° Il miele che vi s'incorpora dev'essere di quello che sta liquido, e lo zucchero di quello che è detto grasso, evitando i mieli e gli zuccheri facili da cristallizzare, perchè i primi legano meglio la massa e si oppongono di più alla decomposizione. Gli Arabi, che facevano grand'uso degli elettuarii, solevano adoperare lo zucchero per quelli contenenti delle polpe, perchè contribuisce meglio a conservarle, il miele per quelli formati di polveri, perchè sono meno facilmente alterabili.

5° Gli sciloppi semplici e composti che partecipano alla composizione degli elettuarii devono essere di maggiore cottura di quelli che si fanno per l'uso ordinario.

6° Preparate le polveri, sciolti o stemperati gli estratti e le gommoresine, quando si ha da procedere alla fabbricazione dell'elettuario, s'incomincia a mescolare le soluzioni degli estratti e delle gommoresine; s'incorporano col miele o collo sciloppo, o con ambedue ad una volta, se l'uno e l'altro vi hanno parte; lo sciloppo dev'essere caldo ancora, ma non tanto da rammollire ed aggrumare le resine; s'aggiungono le polveri a poco a poco, facendole cadere sulla massa liquida per mezzo di setaccio e mescolando di continuo; in ultimo, quando vi si unisce qualche essenza aromatica, questa previamente si trasforma in eleosaccaro.

Un elettuario ben preparato dev'essere omogeneo e colla consistenza della trementina, quando è di fattura recente, poichè col tempo indurisce, di mano in mano che le polveri secche ne assorbono l'umidore e si gonfiano.

Tutte le polveri non abbisognano di uguale quantità di sciloppo per acquistare la consistenza conveniente; in generale quelle delle piante intere, dei legni, delle corteccie, dei fiori ne assorbono tre parti. Meno ne ricevono le polveri delle sostanze terrose e le metalliche; le terrose poi non si devono reputare inutili affatto, dacchè per lo meno giovano colla loro interposizione a mantenere divise le parti, impedendone la successiva agglomerazione. Per esse, come l'ematite, il solfuro d'antimonio, la limatura di ferro, ecc., basta metà il loro peso di sciloppo; ne occorre di più alle terre alluminose, come i diversi boli.

I sali neutri non ne domandano oltre la metà del loro peso; i sali deliquescenti quasi non ne hanno d'uopo.

Ciò che venimmo dicendo conduce all'effetto desiderato, relativamente alla consistenza, qualora tra gl'ingredienti non succedano col tempo tali reazioni chimiche da produrre effetti d'indurimento. Per esempio, l'elettuario mesenterico, di cui fa parte la limatura di ferro, a poco a poco diventa duro in modo notevole, ciò avvenendo perchè il ferro che si ossida scompone parte dell'acqua per fissarne l'ossigeno; dopo ossidato si combina con altra parte di acqua convertendosi in idrato; questo, essendo assai più suddiviso della limatura, esige più quantità di liquido per formare pasta.

Tutti gli elettuarii a lungo andare soggiacciono ad alterazioni, che sono successive a norma della natura dei loro ingredienti. Dapprima fermentano le materie zuccherine mucilaginose e polpose, poscia le estrattive, ed è fuori di dubbio che danno origine a prodotti nuovi, che sono conosciuti imperfettamente; parrebbe che gli zuccheri si convertissero parzialmente in alcole ed in acido carbonico, essendochè la massa si gonfia per lo sprigionamento di questo gas. Nella teriaca il colcotar e la terra sigillata si combinano col tannino delle polveri vegetali, formando un tannato di ferro che ha colore nero bruno e che infosca il colore della massa.

Certi elettuarii che contengono in copia materie mucilaginose e polpose si scompongono per intero nello spazio di qualche anno; tali sono l'elettuario diascordio, il lenitivo, il diafenice. L'elettuario *catolicon* si conserva lungo tempo, quantunque ricchissimo di polpe, e tale effetto sembra derivare dai semi freddi che vi sono mescolati in polvere finissima, i quali abbandonano la parte oleosa, che si raccoglie alla superficie e vi forma una specie di vernice preservativa, impediente cioè la facile permeabilità dell'aria nell'interno della massa. Gli elettuarii in cui partecipano in quantità considerevole le sostanze resinose, estrattive, saline ed aromatiche sono di lunga conservazione; tali, ad esempio, la teriaca di Venezia e la confezione giacintina.

ELHUYARITE (*var. di allofane*) (*chim. miner.*). — È la varietà di allofane che trovasi in piccole masse botrioidi o stalattitiche, opache, gialle o brune, simili al succino, nella lignite di Friesdorf, presso Bonn.

Scaldata, spande odore bituminoso. Durezza = 2; peso spec. 1,6. Analisi di Bunsen:

Silice	22,30
Allumina	32,18
Acqua	42,62
Perossido di ferro	2,90
	100,00

Digitized by Google

ELIANTICO ACIDO, $C^{14}H^{18}O^{8}$? (*chim. gen.*). — Acido che fu ottenuto da Ludwig e Kromayer dai semi del girasole (*helianthus annuus*) e che apparterrebbe, per loro avviso, al gruppo degli acidi tannici. Bollito moderatamente con acido cloridrico, in corrente d'idrogeno, si risolverebbe in zucchero fermentabile ed in un acido di color violaceo. Sarebbe adunque un glucoside.

ELIANTO ANNUO o **GIRASOLE** (*chim. gen.*). — I semi scortecciati del girasole furono analizzati da Ludwig e Kromayer, i quali ne ricavarono:

Dell'*acido eliantico*;

Un *olio grasso*, in proporzione del 40 per 100;

Uno *zucchero fermentabile* in tenue quantità, capace di ridurre il liquido cupro-ammoniacale, ma solo allorchè contiene alcali in grande esuberanza;

Della *legumina*;

Del *cellulosio*;

L'*albumina vegetale cornea* di Mulder, sostanza che somiglia al celluloso, è solubile nell'acido solforico concentrato, d'onde l'acqua la precipita;

Una *sostanza solubile nell'alcole*, d'onde l'etere la separa in forma sciloppo sa; non è fermentabile direttamente, non è capace di ridurre l'ossido cuprico in soluzione alcalina, se non che bollendola con un acido acquista la proprietà di ridurre il detto liquido, e si crede una materia intermedia tra l'inulina ed il glucoso;

Inulina, od una sostanza che le somiglia, insolubile nell'acqua fredda e nell'alcole, e convertibile dagli acidi diluiti e per bollitura in un corpo riduttore del liquido cupropotassico;

Una mescolanza che rassomiglia a *cerebrina*, ed un'altra che somiglia all'acido *oleofosforico*.

La materia azotata, solubile nell'alcole bollente, e che rimane coll'aspetto di una massa gelatinosa, allorquando l'alcole fu distillato, sembra una combinazione di acido eliantico con proteina, a cui si accompagni un composto saponaceo.

I semi scortecciati e seccati all'aria a temperatura comune forniscono 4,2 per 100 di ceneri, delle quali sono solubili nell'acqua 3,8 per 100, ed insolubili 0,4.

ELIASITE (sin. *Pittinite*) (*chim. miner.*). — Sostanza di composizione non bene definita, amorfa, bruna, di aspetto resinoso, che dà polvere gialla o verdognola, con frattura ineguale talvolta concoide. È solubile nell'acido cloridrico. Si trova presso la miniera Elias a Joachimsthall. Analisi di Ragski:

U^2O^3	61,33
Fe^2O^3	6,63
CaO	3,09
MgO	2,20
PbO	4,62
SiO^2	5,13
PbO^5	0,84
H^2O	10,68
Al^2O^3	1,17
FeO	1,09
CO^2	2,52

ELICINA, $C^{13}H^{16}O^{7}$. (*chim. gen.*). — Sostanza che fu scoperta dal Piria, e che deriva dall'ossidazione della salicina, su cui fece agire l'acido nitrico diluitissimo. La reazione succede conforme all'equazione

$$\underbrace{C^{13}H^{18}O^{7}}_{\text{salicina}} + O = H^2O + \underbrace{C^{13}H^{16}O^{7}}_{\text{elicina.}}$$

Per prepararla si mesce 1 p. di salicina, ridotta in polvere sottile, con 10 p. di acido nitrico della densità di 1,157; si agita di tempo in tempo, e poi si lascia a sè, per un certo tempo, in vaso aperto. La salicina si scioglie a poco a poco, ma non tutta che a termine di ventiquattr'ore. Ne risulta un liquido tinto di giallo, ed avente l'odore aromatico dell'idruro di salicile. Quasi contemporaneamente cominciano a deporsi de' cristalli, che vanno aumentando con rapidità, onde, entro alcune ore, il liquido è trasformato in una poltiglia cristallina. Affine di separarne l'acqua madre, si spreme fortemente la massa, e si lava con un poco d'acqua stillata.

Comunemente, da 8 p. di salicina si ritraggono 4 p. di elicina.

Ad avere poi un prodotto di perfetta purezza, devesi lavar con etere finchè cessi di colorare i persali di ferro. Una porzione dell'elicina si converte in idruro di salicile per un'ossidazione più progredita operata dall'acido nitrico.

Cristallizza in aghetti bianchi, inodori, di sapore amarognolo e che somiglia a quello della salicina. È poco solubile nell'acqua fredda, solubilissima nella bollente; si scioglie meglio nell'alcole, nulla nell'etere.

Scaldandola a 100° perde 4,54 p. c. di acqua; a 175° si fonde in un liquido trasparente; a calore più forte sprigiona vapori d'idruro di salicile. A tal punto, lasciandola raffreddare, rimane liquida per lungo tempo, fin anche a temperatura comune, e poi si rassoda in una massa amorfa.

Per l'influenza della sinaptasia si sdoppia prontamente, come fa la salicina, e ingenera idruro di salicile; col lievito di birra si comporta in modo uguale. Lo sdoppiamento succede conforme all'equazione

$$\underbrace{C^{13}H^{16}O^{7}}_{\text{elicina}} + H^2O = \underbrace{C^{6}H^{12}O^{6}}_{\text{glucoso}} + \underbrace{C^{7}H^{6}O^{2}}_{\text{idruro di salicile.}}$$

Bagnandone i cristalli con acido solforico concentrato, dapprima prendono un colore arancio, poi si disciolgono; l'acqua scolora tale soluzione e ne

Digitized by Google

precipita dell'idruro di salicile. Gli acidi diluiti e bollenti la sdoppiano come fa la sinaptasia; gli alcali a temperatura comune la rendono più solubile, senza alterarla; ma diluita e bollente, la sdoppiano nel modo indicato.

Facendone bollire la soluzione, non si scompone; e non reagisce neppure sulle soluzioni metalliche.

Lizenko, trattandola coll'amalgama di sodio e l'acqua, la trasformò in salicina; Swarts, rendendo moderata l'azione dell'idrogeno, la convertì in elicoidina.

Cloroelicina, $C^{13}H^{15}ClO^7$. — Si prepara agitando una mescolanza di acqua e di elicina entro un fiasco pieno di gas cloro; il gas cloro è assorbito con avidità; l'elicina a poco a poco si gonfia e si converte in una gelatina trasparente. Si deve purificare colla spremitura e con lavacri d'acqua fredda, indi facendola cristallizzare nell'acqua bollente, d'onde si rappiglia in aghetti bianchi, oppure in una massa amorfa e gelatinosa, che somiglia alla colla d'amido. La materia gelatinosa è anidra; quella in cristalli contiene 3 per 100 d'acqua.

Per influenza degli acidi, della potassa e della sinaptasia, si sdoppia come la elicina, tranne che in cambio dell'idruro di salicile fornisce dell'idruro di clorosalicile. Scaldandola, perde dapprima l'acqua di cristallizzazione e diventa anidra; in appresso si decompone svolgendo dei vapori fra cui si riconosce l'idruro di clorosalicile.

Se, dopo avere sciolta l'elicina nell'alcole comune, si fa gorgogliare del cloro nella soluzione, ne precipita, a termine di un certo tempo, una sostanza granulosa e bianca, che somiglia all'amido, mentre il liquido si scalda fortemente. Lasciandolo quindi raffreddare, depone nuova quantità della sostanza bianca, e l'alcole madre contiene i prodotti della sua reazione col cloro.

Detta sostanza bianca possiede la composizione della cloroelicina secca; è insolubile nell'acqua, solubile appena nell'alcole bollente; trattata cogli acidi, cogli alcali e colla sinaptasia, non dà nascimento a glucoso e a idruro di clorosalicina, onde possiede caratteri affatto diversi da quelli della cloroelicina.

Bromoelicina, $C^{13}H^{15}BrO^7 + H^2O$. — Si prepara coll'acqua l'elicina ed il bromo ed agitando. Ha l'aspetto gelatinoso; dopo la disseccazione rimane in forma di una polvere di color bianco sporco e priva di apparenza cristallina. Somiglia per le proprietà alla cloroelicina.

Benzoile-elicina, $C^{13}H^{15}(C^7H^5O)O^7$. — Si prepara facendo sciogliere a freddo la populina, o benzoile-salicina, in dieci o dodici volte il peso d'acido nitrico puro della densità di 1,3.

È un prodotto non decomponibile dalla sinaptasia, ma che per l'influenza degli acidi e degli alcali si converte in acido benzoico, glucoso, e idruro di salicile:

$$\underbrace{C^{13}H^{15}(C^7H^5O)O^7}_{\text{benzoile-elicina}} + 2H^2O = \underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{ac. benzoico}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{glucoso}} + \underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{idruro di salicile.}}$$

Piria, facendola bollire colla magnesia caustica, ne ottenne dell'acido benzoico e dell'elicina.

Schiff la ottenne dalla reazione del cloruro di benzoile coll'elicina e scaldando a 60°:

$$C^{13}H^{16}O^7 + C^7H^5OCl = HCl + C^{13}H^{15}(C^7H^5O)O^7.$$

L'ebbe in polvere cristallina bianca, insolubile nell'etere e poco solubile nell'alcole e nell'acqua. Facendo agire su di essa l'idrogeno nascente, la convertì in populina.

Tetrabenzoelicina, $C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(OC^7H^5O)^4\\O.C^6H^4.CHO\end{matrix}\right.$. — Fu pure preparata da Schiff scaldando l'elicina col cloruro di benzoile, a temperatura di 150 a 170°. È difficile da purificare. Si scioglie nell'alcole e nell'etere, pochissimo nell'acqua. Trattata coll'acido cloridrico entro cannello chiuso a lampada, perde tutto il suo benzoile in istato di acido benzoico che si depone.

Tetracetile-elicina, $C^{13}H^{12}(C^2H^3O)^4O^7$. — Quando si fa agire il cloruro di acetile a 60° coll'elicina, si forma il derivato tetracetico, solubile nell'alcole, donde cristallizza facilmente in prismi splendenti. Facendola bollire a lungo con alcole assoluto, reagisce con esso ed ingenera dell'etere acetico. Trattata colla magnesia si decompone.

L'elicina si combina direttamente coll'anidride acetica; fatta bollire coll'essenza di mandorle amare, produce similmente un derivato che non fu esaminato.

Tetraceto-elicinanilide,

$$C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(OC^2H^3O)^4\\O.C^6H^4.CHAzC^6H^4.\end{matrix}\right.$$

Siccome l'elicina contiene il gruppo aldeidico CHO, perciò si combina facilmente colle basi. Scaldata a blando calore coll'anilina, ingenera una materia gommosa, la quale cede l'eccedenza dell'anilina all'acido cloridrico.

Il residuo del trattamento cloridrico, sciolto in un poco di alcole bollente, si depone in polvere cristallina bianca, che è il composto di cui fu data la formola.

Tetraceto-elicinanilotoluide,

$$C^7H^7\left\{\begin{matrix}AzC^7H^7\\(OC^2H^3O)^4\\O.C^6H^4.CHAzC^6H^5.\end{matrix}\right.$$

L'anilide precedente scaldata a 160° colla toluidina

Digitized by Google

fornisce quel derivato; coll'anilina dà un derivato corrispondente che contiene l'anilina in cambio della toluidina.

Sono combinazioni incristallizzabili, e che fatte bollire con acqua e magnesia perdono la metà dell'acetile in istato di acetato di magnesia, mentre il restante ingenera acetanilide ed acetotoluide.

Il cloruro di toluile con tetracetile elicina fornisce un prodotto analogo alla tetracetile-elicina, ossia la *tetratoluile-elicina*.

L'anidride acetica forma coi derivati benzoici ed acetici dell'elicina de' composti definiti che sembrano di addizione.

Costituzione dell'elicina. — Considerando la populina come benzoile-salicina, conforme all'opinione del Piria, e riguardando la salicina (aggiunge Schiff) come rappresentata da

$$C^6H^4\begin{cases}O\\(OH)^4\end{cases}$$
$$C^6H^4\begin{cases}O\\CH^2.OH,\end{cases}$$

si può supporre che nella populina il benzoile occupi il posto dell'idrogeno alcolico in $CH^2.OH$; e siccome nella formazione della benzoile-elicina un tal gruppo diventa $CH.O$ (contenendo l'elicina H^2 più che nella salicina), fa d'uopo ammettere che la sostituzione avvenga in uno degli altri idrossili. Per conseguenza la sua formola di costituzione sarebbe:

$$C^6H^7\begin{cases}O\\(OH)^4\end{cases}$$
$$C^6H^4\begin{cases}O\\CHO.\end{cases}$$

ELICO ACIDO (*chim. gen.*). — Chevreul avrebbe scoperto quest'acido, insieme con molti altri acidi grassi, nel sudiciume della lana dei montoni.

È liquido a temperatura comune, ed alquanto più denso nell'acqua pura. Non ha colore, arrossa il tornasole, è insolubile e pochissimo solubile nell'acqua neutra, solubile nell'acqua inacidita, solubilissimo nell'alcole assoluto e nell'etere.

Combinandosi colla barita forma un sapone discretamente solubile nell'acqua; diluendo la soluzione, questa s'intorbida, e depone sulle pareti del vaso una specie di vernice, che è elato acido.

L'elato di barita è solubile nell'alcole, e differisce dall'oleato corrispondente per la sua solubilità nell'acqua.

ELICOIDINA, $C^{26}H^{34}O^{14}$ (*chim. gen.*). — Nella preparazione dell'elicina il Piria talvolta ottenne un altro prodotto, che si formò più di frequente collo sciogliere l'elicina nell'acido nitrico della densità di 1,088. Si purifica coi lavacri di acqua fredda, indi facendola cristallizzare nell'acqua bollente.

È in aghetti piccoli, somiglianti a quelli dell'elicina, alla quale somiglia per altre proprietà, e contiene $^3/_2$ di molecola di acqua di cristallizzazione: $2(C^{26}H^{34}O^{14}) + 3H^2O$.

Per l'influenza della sinaptasia si sdoppia come fa l'elicina, ingenerando glucoso, saligenina e idruro di salicile:

$$\underbrace{C^{26}H^{34}O^{14}}_{\text{elicoidina}}+2H^2O=\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{glucoso}}+\underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{idruro di salicile}}+\underbrace{C^7H^8O^2}_{\text{saligenina.}}$$

Gli alcali la risolvono nei tre prodotti mentovati, e gli acidi in glucoso, idruro di salicile e saliretina C^7H^6O, sottraendo alla saligenina gli elementi dell'acqua H^2O.

ELIOCROMIA (*chim. gen. e fis.*). — È l'arte di riprodurre sopra una superficie i diversi colori dello spettro solare, in modo che, dopo ricevuta l'azione luminosa, la superficie rappresenti con una certa stabilità i colori che vi si riflessero durante la detta azione.

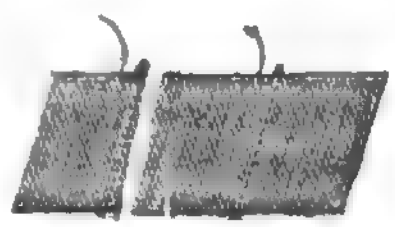
Seebeck ed Huschel fino dal 1839 avevano notato che la carta sensibilizzata col cloruro d'argento su cui fosse diretto uno spettro fortemente concentrato riceveva un'impressione colorata ma non perfetta, onde il rosso s'accostava alla tinta del mattone, il giallo mancava, il verde era cupo e metallico, l'azzurro più cupo ancora e passava rapidamente al verde.

Edmondo Becquerel nel 1848 riprese questo studio importantissimo, e riuscì sino d'allora a conseguire lo spettro fedelmente riprodotto, riuscendo poi a risultati più fedeli e sicuri nelle indagini successive. Niepce de Saint-Victor diedesi egli pure al medesimo argomento e vi apportò nuovi perfezionamenti.

Quantunque la scienza non sia riuscita nelle impressioni eliocromiche ad un tal grado che le immagini siano riprodotte coi colori naturali, e gli effetti abbiano la stabilità desiderabile; nondimeno crediamo prezzo dell'opera di riferire i tentativi che furono fatti in proposito, dacchè possono tornare di stimolo a qualcuno per ripigliarli e riuscire a cose maggiori.

Becquerel ottenne superficie impressionabili con lastre di doppiato d'argento, sulle quali fece nascere un sottilissimo strato di cloruro. Fra le maniere di ingenerare il detto strato, egli descrive come più perfetta la seguente. Si prende la lastra argentata e le si dà un pulito perfetto, come se si preparasse pel dagherrotipo, valendosi del rosso d'Inghilterra e del tripolo (fig. 186), indi si sospende a due fili di rame

Fig. 186.



Digitized by Google

piegati ad uncinetto ai loro estremi e nel loro mezzo in guisa tale che i tratti medii rimangano nel di dietro della parte argentata. I due fili si uniscono insieme e sono indi fatti comunicare col polo positivo di una pila. La lastra sta immersa in una soluzione diluita di acido cloridrico, nelle proporzioni di 125 c. c. per ogni litro di acqua distillata. Il recipiente deve avere da 8 a 10 litri di capacità; la forza della pila dev'essere quella di due coppie di Bunsen, caricate debolmente per una lastra di 25 centimetri di lato; se la lastra ha 10 centim. e mezzo per 8, basta una coppia di Bunsen che sia ben caricata. Si tuffa la lastra verticalmente nel bagno, e vi si immerge un filo di rame e di platino, attaccato al polo negativo, che si dimena nel liquido parallelamente alla superficie metallica, tenendovelo distante da 8 a 10 centimetri. In allora bollicine d'idrogeno si sprigionano dal filo e la lastra si va colorando per la formazione del cloruro d'argento. Le diverse cadenze di tinta che appaiono sulla lastra sono quelle degli anelli colorati veduti per trasmissione; dapprima si manifesta il grigio, indi il giallo, il viola ed il verde, e quando si riuscì al grado voluto si toglie la lastra dal bagno, si lava con acqua distillata e si fa disseccare tenendola inclinata lievemente, scaldandola dissotto con lampada ad alcole e soffiandovi aria per affrettare l'operazione. Occorrono due avvertenze, cioè che si operi entro stanza poco illuminata, e che di tratto in tratto si estragga la lastra per accertarsi che abbia il tono desiderato. Siccome poi è coperta di un lievissimo pulviscolo, così fa d'uopo che sia tolto ponendola su telaio e facendovi scorrere più volte al di sopra uno strofinaccio di velluto. Diviene brillante e acquista una tinta di legno cupa, che è quella che è più atta a ricevere belle impressioni.

Per determinare poi con sicurezza il punto a cui togliere l'azione della pila, si infrappone un voltametro ad acqua tra il filo a cui è sospesa la lamina ed il polo positivo, e dal volume dei gas svolti nel voltametro si conosce quanto corrispondentemente di cloro sia fissato sul metallo. La lastra, acciò sia clorurata solo da un lato, conviene che dall'altro fosse coperta con vernice.

Uno sviluppo di gas idrogeno nel voltametro, corrispondente da $6^{c.c.}$,5 a $6^{c.c.}$,90, è bastevole perchè lo strato clorurato sia nelle condizioni migliori per le impressioni eliocromiche; con una proporzione di cloro che corrisponde da $3^{c.c.}$,8 a $3^{c.c.}$,9 si ottengono impressioni più che discrete.

Qualora si conducesse la decomposizione elettrolitica più a lungo di $6^{c.c.}$,9 di cloro, la lastra si fa nera e non fornisce risultati di qualche pregio; con uno strato più sottile di cloruro d'argento, al di sotto di $3^{c.c.}$,8 di cloro, la superficie è più impressionabile, ma con tinta meno perspicua. La temperatura a cui devesi operare sarà tra i 10 e i 12° c.

Preparata la lastra, le si deve dare una ricottura, che si può eseguire o colla fiamma di una lampada ad alcole che si muove al di sotto, od entro stufa ad aria calda. Il punto dello scaldamento è agli 80° c.; non devesi oltrepassare i 100°; a 200° lo strato sensibile è distrutto.

Becquerel si accertò che quanto più lo scaldamento è tenuto basso, tanto meglio gli effetti riescono sicuri; anzi consiglia di valersi di una stufa ad acqua scaldata con una lampada di Locatelli alimentata dall'olio, colla quale la temperatura è tenuta quasi costante. Restando fra i termini di 30 a 35° e seguitando lo scaldamento per più giorni (che può essere di tre a quattro fino ad otto o dieci giorni ed anche più), la superficie impressionabile muta lentamente di colore, fino a quello di legno, e fornisce risultati migliori che quando si abbia operato a temperatura più alta.

La lastra impressionabile, quando è portata alla luce bianca, essa pure imbianca, il che significa che tutti gli elementi del raggio solare si fanno sentire equabilmente e ne risulta un effetto armonico.

I migliori effetti li ebbe dalle lastre sulle quali il cloruro d'argento prodotto conteneva da $6^{c.c.}$,5 a $6^{c.c.}$,9 di cloro per ciascun decimetro quadrato della superficie, corrispondente ad uno strato sottile del quarto o quint'ordine degli anelli colorati.

Per istudiare gli effetti prodotti dai raggi rifrangibili diversamente si valse di uno spettro prodotto da un fascio luminoso, riflesso sopra lo specchio metallico di un eliostato, fatto rifrangere attraverso un prisma di solfuro di carbonio scolorito o di flinto, ed attraversante una lente acromatica di 30 centim. di fuoco, avente perciò 80 millim. di lunghezza per 12 a 15 millim. di larghezza. Se la fessura per cui entra il raggio luminoso ha mezzo millimetro di larghezza, nello spettro appaiono le striscie nere ben manifeste, ma occorrono parecchie ore di azione perchè l'immagine ottenuta appaia vivace; con una fenditura più larga l'azione è più rapida.

Nelle superficie impressionabili non ricotte la parte della lastra in cui si incomincia la riproduzione dello spettro corrisponde al verde, al giallo, all'arancio ed al rosso, cioè alle porzioni più illuminate, e i tratti percossi dai raggi diversi pigliano i colori corrispondenti; continuando l'azione, l'azzurro ed il viola compaiono, mentre gli altri colori diventano più vistosi. Frattanto la parte rossa dell'immagine che è nello spazio situato fra B e A incupisce rapidamente verso A e passa con celerità al viola scuro, e il coloramento si propaga al di là di A, ove la retina non iscorge più contrassegni di luce. Sospendendo di tempo in tempo i raggi luminosi con uno scrimaglio, ed esaminando col chiarore di una lampada, si osserva il progredire dell'azione; e se

lo spettro è poco intenso se ne ha una bellissima riproduzione dopo alcune ore, colle varie cadenze che vi appartengono.

L'arancio, il verde, l'azzurro, il viola sono di toni vivacissimi, e soltanto il rosso è oscurato fra B ed A.

Quando si lascia la lastra esposta allo spettro luminoso per un tempo più lungo dell'occorrente, tra il giallo e il verde si incomincia a palesare una tinta grigia, che a poco a poco si protende sulle altre parti, ed infine la lastra diventa monocromatica per la decomposizione compiuta della sostanza impressionabile.

Se la lastra fu ricotta, i colori che vi si formano sono più chiari rispetto al fondo; il giallo ed il verde sono meno manifesti; gli altri colori invece posseggono la vivacità come nelle lastre non ricotte.

Tuttavolta si può evitare l'inconveniente pel giallo e pel verde ricuocendo nella stufa tra 27 e 30° c. per alcuni giorni; per tal guisa i detti colori non appaiono sbiaditi, e rimane eziandio diminuita la tinta cupa che si produce tra B ed A e si protrae al di là di A. Inoltre le lastre ricotte ricevono alla luce bianca un'impressione bianca di bella cadenza.

I raggi meno rifrangibili applicati sulle lastre non ricotte vi producono gli effetti della ricottura, e lo spettro solare impressiona vivacemente la superficie modificata nel modo anzidetto. L'azione incomincia dall'arancio, dal giallo e dal verde, indi si estende a poco a poco e più lentamente verso l'azzurro ed il viola da un lato e verso il rosso dall'altro; i colori sono puri come se la lamina fosse stata ricotta, eccettuati l'azzurro estremo ed il viola quando l'azione preparatoria fu protratta di soverchio; l'impressione eliocromatica è anzi più bella, in quanto che il verde, l'arancio ed il giallo riescono più vivaci che non sarebbero stati prima dell'effetto dei raggi rossi estremi. Quando si voglia sospendere l'influenza di questi raggi sulla superficie impressionabile, basta frapporvi un trammezzo formato da una lamina liquida di solfato di rame in soluzione debole; per la soluzione basta 1 parte di solfato per 100 di acqua.

Becquerel cercò di ottenere immagini colorate, facendole proiettare su lastre preparate, ma non ottenne gli effetti desiderati. Si valse di lastre ricotte, della camera nera, illuminando vivacemente gli oggetti da riprodurre, e con più ore di esposizione ai raggi solari. È indispensabile di evitare il miscuglio della luce bianca colle luci colorate, e se la ricottura fu condotta al debito punto, cioè in guisa che la luce bianca agisca in bianco, le tinte appaiono tanto belle quanto quelle dello spettro solare.

Pur troppo le riproduzioni che ottenne non furono che di interesse puramente scientifico, poichè le immagini rimangono solo inalterate nello scuro, ed alla luce anche diffusa scompaiono a poco a poco.

I tentativi fatti per renderle durabili non riuscirono a risultato di sorta alcuna.

Dopo il Becquerel, Niepce de Saint-Victor riprese l'argomento per ottenere effetti stabili, e noi verremo dicendo quali fossero i risultati delle indagini fatte.

Prendendo una lastra d'argento e tuffandola in soluzione di solfato di rame e cloruro di sodio misti, indi facendola comunicare col polo positivo della pila, riprodusse la superficie sensibile quale fu ottenuta dal Becquerel. Supponendo poi che esista un certo rapporto fra il colore che un dato corpo trasfonde nella fiamma, pensò di clorurare la lastra con una soluzione satura di cloro, aggiungendovi uno dei cloruri capaci di tingere la fiamma, incominciando da quello di stronzio; applicando poscia un disegno colorato in rosso ed in altri colori sulla piastra, ed esponendola ai raggi solari, ebbe, dopo dieci a quindici minuti, riprodotta l'immagine coi relativi colori, ma coi rossi di maggiore vivacità. Usando del cloruro di calcio o di quello d'urano riuscì al medesimo fatto per l'arancio; al giallo col mezzo dei cloruri di sodio o di potassio e col cloro puro. Il verde risultò coll'acido borico, col cloruro di nicrolo e con tutti i sali di rame; l'azzurro col cloruro doppio di rame e d'ammoniaca; l'endaco colle dette sostanze; il viola col cloruro di stronzio unito al solfato di rame. Per conseguenza fu manifesto che tutte le materie che colorano la fiamma forniscono eziandio immagini colorate col mezzo della luce. Quando poi sperimentò le sostanze che non colorano la fiamma, non ottenne che immagini negative, come nella fotografia ordinaria.

Quanto ai bagni, ne compose di diversi, osservando che il cloro liquido produce sulla lastra una superficie troppo esigua; che il cloruro di rame col cloro liquido forma un velamento più grosso per semplice immersione, ma di non buon effetto; che torna meglio valersi di una soluzione di parti eguali di cloruro di rame e di cloruro di ferro con $^3/_4$ di acqua.

Per le esperienze eliocromiche è indispensabile la superficie d'argento metallico su cui produrre il cloruro; la carta imbevuta di nitrato, cloruro, cianuro o solfato d'argento, o spalmata di uno di questi sali, non dà che il bianco e il nero.

L'iodio e il bromo non potrebbero essere surrogati al cloro, e questo soltanto allorchè sia trasformato in cloruro od in clorato.

L'argento al millesimo ingenera colori più vivaci che quello contenente $^1/_{10}$ di rame; e se contiene più rame ancora i colori appaiono più oscuri. Pel polimento della lastra occorre l'ammoniaca e il tripolo, e s'immerge nel bagno in un sol tratto, lasciandovela per qualche minuto, si lava con molta acqua e si secca in lampada ad alcole. Scaldandola poscia finchè la superficie abbia una tinta rosso-

Digitized by Google

ciliegia, acquista maggiore sensibilità a riprodurre i colori solari, e devesi tenere nella camera oscura per due o tre ore affinchè la prova venga bella. Il bagno preferito da Niepce fu di $^1/_4$ in peso di cloruro di rame e di $^3/_4$ di acqua; se adoprasi l'acido cloridrico con un sale di rame, devesi diluire con $^1/_{10}$ di acqua; se il cloro liquido, non dev'essere troppo concentrato, e le soluzioni a quest'uso saranno feltrate o decantate per averle limpidissime.

L'azione dello spettro solare avviene tanto nel vuoto quanto all'aria, ond'è palese che l'ossigeno non vi partecipa.

Rispetto ai cloruri sperimentati, il Niepce li classificò in quattro categorie: 1ª quella dei cloruri che da soli impressionano la lastra d'argento in guisa che può ricevere tutti o parecchi colori: tali sono i cloruri di rame, di ferro, di niccolo e di potassio, gl'ipocloriti di soda e di calce, il cloro liquido od in vapore umido. Nella 2ª categoria si comprendono cloruri che adoperati da soli impressionano la superficie dell'argento, senza che la rendano atta alle immagini colorate: sono quelli d'arsenico, d'antimonio, di bromo, di bismuto, d'iodio, d'oro, di platino e di solfo. La 3ª categoria contiene quei cloruri che divengono impressionanti quando sono misti col solfato e col nitrato di rame: i cloruri d'alluminio, di argento, di bario, di cadmio, di calcio, di cobalto, di manganese, di magnesio, di fosforo, di stagno, di stronzio e di zinco. L'acido cloridrico diluito con $^1/_{10}$ di acqua e misto con nitrato di rame agisce sulla lastra agevolandola a riprodurre tutti i colori. In generale, tutti quei cloruri e quelle mescolanze di essi coi sali di rame che danno fiamme colorate rendono impressionabile eliocromicamente la superficie dell'argento; gli altri che non producono fiamme colorate rimangono anche senza efficacia eliocromica.

Il Niepce osservò inoltre che il giallo è riprodotto quando lo strato del cloruro d'argento è molto sottile, ossia colla minor quantità di cloro fissato sul metallo, mentre pel rosso e per l'arancio occorre una soluzione satura di cloro, od una soluzione cui sia stato aggiunto del percloruro di rame, e in questo caso i colori riescono più vivaci.

Allorchè si ottengono diversi colori sulla lastra, essi appaiono più sbiaditi che quando si tratta di un solo colore da riprodurre; quel solo colore apparisce molto vivace. Con un liquido formato di 1 parte di cloruro di ferro, 4 p. di solfato di rame in 300 p. d'acqua, si hanno tutti i colori sul fondo bianco, ma poco manifesti; con una mescolanza di 100 parti di cloruro di magnesio e 50 di solfato di rame i colori sono più appariscenti, ma il fondo rimane scuro e roseo.

Il Niepce, applicando la parte dinanzi di un'incisione colorata sulla lastra sensibile, coprendola con vetro, ed esponendola alla luce, riuscì alla riproduzione dell'immagine coi singoli colori, e riuscì pure a conseguire il medesimo effetto operando colla camera oscura, ossia coll'immagine d'una stampa, di un fiore, di una poppatola vestita a diversi colori, proiettandone l'immagine entro la camera. Tutti i colori chiari si riprodussero più sollecitamente e più spiccati che non i foschi, più gli splendenti che non gli slucidi, purchè i primi siano esposti ai raggi diretti del sole; l'oro e l'argento rimasero dipinti col lucicore metallico che loro è proprio, similmente la porcellana, il cristallo e l'alabastro. Il verde cupo delle foglie venne difficilmente, perchè i raggi verdi sono poco fotogenici, e in ciò si accostano al nero; il verde chiaro, per lo contrario, risultò benissimo, ed in ispecie quando lucica, come quello della carta verde a smalto. Pei verdi cupi occorre che la lastra sia stata scaldata appena avanti di esporla alla luce, mentre per quasi tutti gli altri colori, compreso il bianco, occorre che lo strato sensibile abbia preso una tinta rosso-ciliegia per opera del calore.

Quando si prende una lastra clorurata, si secca senza scaldarla al punto che muti di colore, e si espone per poco alla luce con sopra una stampa colorata, per lo più i colori non appaiono visibili o solo in parte; se in allora si prende un piumacciuolo di cotone inzuppato d'ammoniaca, che abbia già servito a nettare una piastra, e vi si confrica dolcemente sopra, si vede rendersi palese l'immagine con tutti i colori riprodotti. Da ciò si conosce che l'immagine è nello strato aderente alla superficie metallica, coperta da uno strato superiore che vien tolto dall'ammoniaca, per cui, qualora si fosse trovata una sostanza capace di sviluppare l'immagine e fissarla, il problema della fotocromia sarebbe stato risolto. Il Niepce provò il vapor di mercurio, una soluzione debole d'acido gallico alquanto ammoniacale, ma con questo l'immagine si fece manifesta come nella dagherrotipia e i colori dileguarono.

Tuttavolta, se il Niepce nulla conseguì per questo lato, riuscì d'altra parte ad un altro perfezionamento, che fu quello di coprire la lastra sensibile, prima di esporla alla luce, con una vernice appropriata, mediante la quale i colori appaiono più vivaci e si conservano per un tempo più lungo. La vernice si compone di cloruro di piombo fuso e preparato direttamente col metallo, senza reazione acida, in soluzione satura, a cui si aggiunge una certa quantità di destrina affine di comunicargli la consistenza occorrente. Si lascia in quiete la vernice per ventiquattro ore, poi si decanta, e può essere conservata per più giorni. Si cola sulla piastra già ricotta spandendola sull'intera superficie, si sgocciola per uno degli angoli e si secca su lampada ad alcole, si copre colla stampa colorata e si espone alla luce. I colori si riproducono più intensi e su fondo bianco, perchè il cloruro di piombo fa imbianchire quello di argento

Digitized by Google

quando vi concorre la luce, e meglio quando la lastra fu scaldata, senza che i neri perdano della loro cupezza. Sviluppatasi l'immagine, si scalda la lastra sopra lampada ad alcole, crescendo a poco a poco la temperatura per quanto è possibile, senza pertanto incarbonire la vernice. Il calore rende anche più vivi i colori quando la luce impressionò lo strato di cloruro d'agento per tutta la grossezza; se lo strato fu più debolmente impressionato gli azzurri passano al viola e i neri al rosso. È dal calore fatto agire sulla vernice che i colori eliocromici acquistano l'attitudine a durare per qualche tempo. Altre vernici, come quella col cloruro di piombo, possono sviluppare meglio i colori dell'immagine; ad esempio, quelle preparate col solfato, col nitrato d'argento e la destrina, senza che frattanto li rendano più durevoli.

Siccome il giallo, come fu avvertito, è quello tra i colori che si riproduce più malagevolmente, perciò il Niepce fece indagini per trovare un bagno clorurante col mezzo del quale si evitasse l'inconveniente. Dapprima sperimentò l'ipoclorito di potassa, e ne ebbe dei buoni effetti; poi si valse di quello di soda, e gli effetti risultarono anche migliori.

Il bagno d'ipoclorito di soda si prepara come segue: si prende un ipoclorito di soda preparato di recente, che segni 6° all'areometro, si diluisce con metà di acqua, gli si aggiunge $^1/_2$ per 100 di soda caustica all'alcole, si scalda da 70 a 80°, si versa in cassula piana, vi s'immerge in un tratto solo la lastra d'argento, e si agita il liquido per qualche minuto secondo, con che la lastra si tinge quasi a nero; si toglie, si lava abbondantemente con acqua, si secca su lampada ad alcole e le si dà la ricottura necessaria. La lastra così preparata riproduce i colori, in ispecie per contatto, con tinte vivacissime, e i neri quasi colla loro intensità.

Per operare nella camera oscura si scelgono a preferenza le lastre che nella ricottura pigliano un bel rosso ciliegia, e quelle che sono più facili da ricuocere perchè più sensibili, e collo strato del cloruro d'argento non troppo grosso. È da avvertire che la lastra sensibile dev'essere coperta colla vernice di cloruro di piombo, e in questo caso il cloruro di piombo dev'essere stato non fuso perchè neutralizzi l'azione del bagno alcalino sul cloruro d'argento.

Se poi sulla vernice di cloruro di piombo, dopo che fu scaldata come si disse in precedenza, si dà una velatura di tintura di benzoino, di cloruro di stagno o di aldeide o meglio la tintura di benzoino di Siam, applicandola quando la piastra è tiepida ancora, e in appresso (dopo la disseccazione) si scalda finchè incomincia a vaporizzare un poco di acido benzoico, la durata dei colori dell'immagine colorata è accresciuta, tanto da non isbiadire per tre o quattro giorni alla luce diffusa entro stanza molto illuminata.

In ultimo il Niepce fece la curiosa osservazione che il verde formato dalla mescolanza dell'azzurro col giallo non riproduce eliocromicamente che il solo azzurro, e l'arancio formato dal rosso e dal giallo non riproduce che il rosso, mentre il verde naturale, come quello dello smeraldo, dell'arsenito di rame, dell'ossido di rame, si riproduce com'è, senza dar segno che risulti di due colori associati. Da ciò si spiega come il verde delle foglie stenti tanto ad ottenersi coi mezzi eliocromici, dacchè si compone di due materie, una azzurra e l'altra gialla, conforme alle esperienze di Fremy.

Dopo le ricerche del Niepce de Saint-Victor, lo Hissopp, Brain-Taylor e Poitevin si occuparono successivamente dell'argomento importantissimo, e ciascuno vi arrecò qualche miglioria, senza tuttavolta che giungessero a rendere stabili con permanenza le immagini eliocromiche. Hissopp non ottenne le immagini sulla carta sensibilizzata, e riguardo a quelle conseguite sul doppiato d'argento, egli riassunse i risultati delle sue esperienze nelle conclusioni seguenti:

1° Perchè si riesca ad immagini colorate sulla superficie argentica, occorre che il velo o pellicella sensibile sia della massima sottigliezza;

2° A rendere più durevoli le immagini colorate, giova che si tenga immersa la lastra, per più giorni e nell'oscuro, in acqua stillata a cui furono aggiunte da quattro a cinque gocciole di ammoniaca: i colori sbiadiscono ma non di troppo;

3° Le tinte eliocromiche, per quanto si faccia, nulla hanno di quel brillante che è proprio dei colori vivaci, e che si desidera dall'arte; sono slucide e somigliano a quelle di una litocromia male riuscita.

Brain-Taylor pel bagno da immergere la lastra argentata si valse della composizione seguente:

Acqua	10 c. c.
Acido cloridrico	4 goccie
Soluzione acquosa di sal marino .	4 »

L'immersione deve durare per cinque minuti.

Sulla carta egli pure conseguì qualche colore riprodotto dallo spettro solare, cioè l'azzurro, il verde ed il giallo, trattandola con soluzione di nitrato d'argento, indi con altra di fluoruro di sodio.

Il Poitevin raggiunse un perfezionamento più notevole, dacchè preparò immagini eliocromiche sulla carta come altri avevano fatto sulla lastra d'argento.

La carta fotografica sulla quale si produsse il sottocloruro violaceo, come si fa per la piastra argentata, si spalma con una mescolanza, in volumi uguali, di soluzioni sature, una di bromato potassico, l'altra di solfato di rame, e di una terza fatta con cloruro di potassio, contenente il 5 per 100 del sale. Il bicromato, o per esso l'acido cromico, è l'agente principale dei tre ingredienti; il solfato di rame agevola la soluzione ed il cloruro di potassio impedisce ai bianchi di trasformarsi in grigi.

Digitized by Google

Per ottenere un'immagine da una pittura trasparente fatta sul vetro, occorrono cinque minuti di esposizione al sole; è adunque la carta, così preparata, sensibile a sufficienza per gl'ingrandimenti, non per la camera nera.

Ottenuta l'immagine, si lava la prova in acqua acidulata con acido cromico, o con acido solforico e bicromato di potassa; si rilava con acqua di pioggia; si passa in acqua contenente bicromato di mercurio, poi in soluzione di nitrato di piombo, e finalmente si lava con acqua sola copiosamente.

Così preparate, si conservano nella luce diffusa e tra i fogli di un album, ma svaniscono alla luce diretta, che le imbrunisce. Dopo i risultati descritti, null'altro rimane da trovare che un collodio eliocromico ed un agente di fissazione.

Finalmente diremo che Boettger ottenne immagini eliocromiche, di un solo colore sulla carta; in *viola*, imbevendola con soluzione concentrata di nitrato di cromo e di potassa, indi bagnandola nel cloruro d'oro; in *rosso-bruno*, valendosi a secondo bagno di una soluzione di nitrato d'argento in cambio di quella di cloruro d'oro; in *giallo*, coll'ossalato di sesquiossido di ferro, che volge al *nero*, tuffandola poi nel nitrato d'argento, ed al *bruno* nel cloruro d'oro; in *azzurro grigio*, sensibilizzandola con una soluzione di 6 a 7 grammi di nitroprussiato di soda in 100 gr. di acqua; in *bruno*, col bicromato di potassa.

ELIOTROPIO (PREPARATI AROMATICI DI) (*prof.*). — I fiori dell'eliotropio del Perù (*heliotropium peruvianum*) e di quello a grandi fiori (*heliotropium grandiflorum*) posseggono un profumo soave, con cui si fanno composizioni diverse per la teletta, di gratissima fragranza.

Piesse insegnò ad estrarne l'essenza col processo seguente: si prende un piccolo bacino di rame stagnato, in cui si fanno fondere 500 gr. di sugna di buona qualità e fresca, si fonde, si passa per setaccio di crine fitto, facendo che il grasso liquefatto cada entro un vaso pieno di acqua fredda di fontana, in cui fu sciolto un poco di sale comune o di allume di rocca; mescendo acciò la sugna nell'atto di rassodare abbia moltiplicata la superficie di contatto coll'acqua. Si replica la fusione e la meschianza coll'acqua per altre due o tre volte, fino a che sia purgata perfettamente, e priva di qualsivoglia odore. Compiute le fusioni, si lava cinque o sei volte con acqua in grande copia, malassandovela per entro, e poi si porta in bacino, in cui si tiene liquefatta finchè siane svaporata tutta l'acqua intrapposta; ciò facendo sempre a bagno maria.

Dopo ciò si versa in pentola di rame stagnato o di latta, che devesi tenere in fornello con un pochino di bragia, o meglio in bagno maria, ma con tale calore che non oltrepassi il necessario a conservarne lo stato liquido, e poscia vi si tuffano fiori di eliotropio quante ve ne può capire, e si digerisce, sempre a tepore, per un giorno intero. Se ne estraggono i fiori già esausti del loro aroma, e se ne sostituiscono altri freschi, così replicando per una settimana.

Ne risulta una pomata aromatica in massimo grado, che si versa per setaccio in alcole puro, entro vaso di vetro, che si tappa tosto, e si va agitando per una settimana. Scorso questo tempo, si feltra l'alcole per carta, e se ne ha il così detto *estratto di eliotropio*.

Si può anche operare l'estrazione col mezzo del solfuro di carbonio, seguendo il processo di Millon, quale fu già descritto in quest'Opera nel volume II, pag. 517.

Piver, profumiere di Parigi, coltivò un ettare di terreno con piante di eliotropio, e ne raccolse una quantità tale di fiori, che ne potè estrarre, valendosi del solfuro di carbonio, sei chilogrammi di un estratto molle, di cui 4 grammi bastarono per rendere fragrante un chilogrammo di pomata. I sei chilogrammi dell'estratto furono apprezzati del valore di tre mila lire.

Tale estratto risultò inalterabile all'aria, e sì debolmente volatile, da potersi tenere per un certo tempo in vaso aperto, senza che perdesse del suo peso e della forza odorante, come è del muschio.

Si prepara un *estratto artificiale* o *spirito d'eliotropio* per uso della profumeria colla ricetta seguente:

Estratto alcolizzato di vaniglia . . .	centil.	28
» » di pomata rosata .	»	14
» » di pomata di fiori d'arancio . .	gr.	52
» » di ambra grigia .	»	28
Essenza di mandorle amare	goccie	5

Possiede un odore squisito e graditissimo, tanto che se ne spaccia in quantità notevole, e gli acquirenti lo scambiano pel vero estratto di eliotropio, sebbene al paragone ne scapiti alquanto, almeno per gli olfati più delicati. Lo scambio succede senza che i più se ne accorgano, dacchè i fiori dell'eliotropio esalano un profumo che somiglia a quelli della vaniglia e delle mandorle amare unite insieme.

ELISIRE (*farm.*). — Nome comune di certi medicamenti officinali, che sono piuttosto tinture alcoliche composte, e formati in genere con ingredienti il cui effetto suol essere tonico, stomachico, purgativo, febbrifugo, antivenereo, od atto a combattere altre malattie, che sono per lo più fra quelle più comuni che non minacciano un esito rapido e pericoloso, o fra le straordinarie e mortali in forma di epidemie o di contagi. Gli antichi vantarono parecchi elisiri di grande virtù sanatrice, e promettitori

Digitized by Google

assai più di quanto potevano mantenere, come il famoso *elisire ad longam vitam*, che, semplificato, è pure rimasto nelle farmacopee attuali; ed i moderni non meno ne spacciarono di efficaci per la guarigione di tutti i mali, fra cui è notissimo l'elisire di Leroy, del quale si valse il volgo per molti anni come di una panacea universale.

Siccome hanno l'alcole per veicolo, perciò si preparano come le *tinture composte* (*vedi*), che è quanto a dire per macerazione protratta di più giorni, ed anche per settimane, a seconda che la pratica insegnò essere più opportuno; valendosi di alcole puro, privo cioè di alcole amilico, quando si usi quello di grani, e di un grado che varia tra 60 ed 80° centesimali; feltrando poscia il liquido per separarlo dalle parti indisciolte.

Non intendendo qui di trascrivere tutte le ricette dei varii elisiri che sono tuttavia in uso, ci restringeremo a taluno dei più celebrati, ed in ispecie a quelli che si sogliono prendere come tonici o come purgativi, e che operano piuttosto ad aiutare le forze.

Elisire acido aromatico di Brugnatelli.

Menta piperita	10
Menta comune	10
Cannella	5
Garofani	5
Zenzero	5
Alcole di 54° centesimali	400
Acido solforico	50

Si fa macerare per otto giorni. Stomachico.

Elisire antiapopletico dei Giacobini di Rouen.

Cannella	60
Sandalo citrino	60
Sandalo rosso	30
Anice verde	40
Bacche di ginepro	60
Semi di angelica	25
Contraierva	25
Galanga	10
Imperatoria	10
Radice di liquirizia	10
Legno di aloe	10
Garofani	10
Macis	10
Cocciniglia	5
Alcole di 85° centesimali	3840

È un buon stomachico, e, preso in piccola dose dopo il pranzo, dicesi che diminuisca la congestione del sangue verso il cervello, la quale suole susseguire alle digestioni faticose.

Elisire aromatico.

Acoro	30
Galanga	30
Cannella	30
Menta	45
Zenzero	7
Cardamomo minore	7
Scorza di cedro	40
Alcole	900

Si fa macerare per quattro giorni continui, indi si feltra.

Elisire balsamico temperante di Hoffmann.

Corteccie di arancio amaro	125
Estratto di assenzio	30
Estratto di cardo benedetto	30
Estratto di centaurea minore	30
Estratto di genziana	30
Carbonato di potassa	4
Vino di Spagna	1000

La tintura di corteccia d'arancio si fa mescendo per dieci giorni 100 parti di corteccia con 500 di alcole a 60° centesimali. Si amministra come stomachico, antelmintico e febbrifugo nella dose di 4 ad 8 grammi.

Elisire carminativo di Dalby.

Tintura di oppio	18
Tintura di assafetida	10
Essenza di carvi	4
Essenza di menta	8
Magnesia calcinata	4
Tintura di castoro	26
Spirito di vino	30
Sciroppo semplice	125

La tintura di castoro si prepara macerando per dieci giorni una parte di castoro in 10 di alcole di 86° centesimali. È un rimedio tra i più antichi e più reputati in Inghilterra, ove si amministra nella dose di un cucchiaio da caffè nell'acqua zuccherata contro le ventosità, le convulsioni, i mali intestinali, i dolori di ventre, ecc.

Elisire dentifricio.

Crescione	25
Coclearia	25
Menta	25
Guaiaco	25
China	25
Piretro	25
Acoro	20
Ratania	20
Alcole di 80 centesimali	900

Digitized by Google

Elisire di droghe amare degl'Indiani.

Aloe	75
Mirra	50
Incenso	25
Zafferano	6
Mastice	8
Alcole di 56° centesimali	1400

Si fa macerare per sei giorni e si distilla fino ad avere due terzi dell'alcole impiegato e poi si dolcifica con una dose sufficiente di zucchero per averne un liquore gradevole al palato, che si prende dopo il pranzo.

Elisire febbrifugo di Huxam.

China rossa	60
Corteccia di arancio amaro	45
Serpentaria virginiana	12
Zafferano	4
Cocciniglia	2 1/2
Alcole di 86 centesimali	100

Si fa digerire per quindici giorni, indi si feltra.

Elisire di Garus.

Vaniglia	1
Capelvenere	20
Acqua di fiori d'arancio	200
Alcolato di Garus	1000
Zucchero	1000

Si fanno macerare la vaniglia con una mezza parte di zafferano nell'alcolato per quarantotto ore; si fa infondere il capelvenere in 500 parti di acqua bollente, che si passa per pannolino spremendo, ed in cui si scioglie lo zucchero. Allo sciloppo si aggiungeranno l'acqua di fiori d'arancio e l'alcolato.

L'alcolato di Garus si fa con

Aloe soccotrino	p.	5
Zafferano	»	5
Mirra	»	2
Cannella	»	20
Garofani	»	5
Noci moscate	»	10
Alcole di 80° centesimali	»	5000

Si macera per quattro giorni, si feltra, si aggiugne un litro di acqua e si distilla per ricuperare la parte spiritosa.

Fu consigliato di togliere l'aloe tra gl'ingredienti dell'alcolato, e di crescere la proporzione dello sciloppo fino a 5600 p. per 4000 p. di alcolato, affine di riescire ad un prodotto più delicato.

Si usa come stomachico ed anche come liquore da mensa.

Elisire ad longam vitam.

Aloe	p.	40
Genziana	»	5
Rabarbaro	»	5
Zedoaria	»	5
Zafferano	»	5
Agarico	»	5
Teriaca	»	5
Alcole di 60° centesimali	»	2000

Si macerino nell'alcole per dieci giorni le sostanze soppestate, si passi per istamigna spremendo e si feltri. Taddei vi aggiunge cascarilla e china; altri, zucchero. È un eccitante purgativo, di molto credito presso il volgo.

Elisire Leroy.

È il famoso liquore purgativo drastico che per molti anni godette una celebrità straordinaria, come un rimedio efficace per guarire qualsivoglia malattia, e con cui s'intraprendevano lunghe cure, cominciando da una qualità di più blando effetto, e salendo gradatamente ad altre vie più gagliarde.

	1° gr.	2° gr.	3° gr.	4° gr.
Scammonea	48	64	95	125
Turbit vegetale	24	32	48	64
Gialappa	190	250	375	500
Acquavite a 20°	6000	6000	6000	6000

Si fa infondere per dodici ore al blando calore di 50°, si passa per istamigna e si aggiunge lo sciloppo seguente, fatto con

Sena	190	250	375	500
Acqua comune	750	1000	1500	1500

in cui, dopo infusione, feltrazione per pannolino e spremitura, si scioglie

Zucchero grezzo	1000	1250	1500	1750

Tra i gradi quattro dell'elisire Leroy, il più usato è quello del numero 2°, in dose di 1 a 4 cucchiaiate per giorno.

Il *vomitivo* di Leroy si ottiene con

Sena	282
Vino bianco	2000

facendo infusione per tre giorni, agitando di tempo in tempo, passando per istamigna, spremendo, e sciogliendovi, per 500 gr. del liquido,

Tartaro emetico	gr.	4

Elisire di china e zafferano.

China rossa	gr.	15
Cannella fina	»	15
Scorza d'arancio amaro	»	15
Zafferano	»	8
Acquavita vecchia	litri	5
Vino di Malaga	»	2

Digitized by Google

Passati 4 giorni di digestione, si feltra e vi si discioglie:

Zucchero bianco	gr.	1250

Digestivo e stomachico.

Elisire tonico.

Aloe	8
Mirra	8
Assenzio	15
Centaurea minore	15
China	15
Zafferano	4
Scorza d'aranci amari	12
Vino di Spagna	1000

Si tiene al sole per 24 ore e poi vi si discioglie

Zucchero	245

Si feltra, e si usa in dose di 2 a 3 cucchiai il giorno, come eccitante tonico.

Elisire vegetale della Grande-Chartreuse.

Melissa fresca	64
Isopo fresco	64
Angelica fresca	32
Cannella	16
Zafferano	4
Macis	4

Si macera per otto giorni in 1000 p. di alcole; si passa per pannolino, si distilla sopra nuove porzioni di melissa e d'isopo freschi; dopo alcuni giorni si aggiunge:

Zucchero	125

Si feltra.

Elisire di Whyth.

China gialla	30
Genziana	12
Corteccia d'arancio	12
Alcole di 56° centesimali	375

Si fa macerare e si feltra.

Elisire di Cagliostro.

Garofani	gr.	8
Cannella	»	8
Noce moscata	»	8
Zafferano	»	2
Genziana	»	2
Tormentilla	»	2
Aloe soccotrino	»	24
Mirra	»	12
Teriaca di Venezia	»	24
Muschio	centgr.	1

Si digeriscono per 15 giorni in chilogr. 1 ½ di acquavita, si feltra e si aggiunge

Sciloppo di fiori d'arancio	gr.	750

Ricetta modificata.

Garofani		gr.	800
Cannella della Cina		»	800
Noce moscata		»	800
Zafferano		»	200
Genziana		»	200
Tormentilla		»	200
Aloe soccotrino	chil. 2	gr.	400
Mirra	» 1	»	200
Teriaca	» 2	»	400
Alcole di 85° cent.		litri	36

Si macera per quarantott'ore; si distilla lentamente ad ottenere 36 litri di prodotto spiritoso, cui si aggiungono 50 chilogr. di zucchero bianco, sciolto in 25 litri di acqua; si mescola, e vi si versano 15 centilitri di tintura di muschio e 3 litri di acqua di fiori d'arancio; si colora di giallo dorato con zafferano o ceramele; si chiarisce con colla, si feltra e si conserva.

La tintura di muschio si fa con

Muschio fino	gr.	15
Alcole di 85° centesimali	litri	2

Si macera per quindici giorni tra 25 e 30° centigradi, si agita di quando in quando e si feltra.

ELLAGICO ACIDO, $C^{14}H^{6}O^{8}$ (*chim. gen.*). — Fu detto anche *acido bezoardico*, perchè fu riscontrato in quelle concrezioni animali che sono note col nome di *bezoardi orientali* (*vedi* BEZOARDI).

Fu studiato da Braconnot, da Chevreul, da Berzelius, da Taylor, da Woehler e Merklein e da Lipowitz. Chevreul trovò che s'ingenera da una speciale fermentazione della noce di galla, onde il nome di *acido ellagico*, che comunemente gli si suol dare a preferenza di acido bezoardico.

Allorquando si lascia all'aria un'infusione di noci di galla, vi si forma un precipitato polveroso, grigio o di un bianco giallo, che si compone di acido ellagico e di acido gallico. Si raccoglie detta posatura, si tratta con acqua bollente per disciogliere l'acido gallico, poi si discioglie la parte indisciolta nella potassa. Neutralizzando con acido cloridrico l'acido ellagico precipita puro.

Per estrarlo dai bezoardi orientali (che non sono da confondere con quelli di acido litofellico, e da cui si distinguono pel lieve odore ambraceo, e perchè non si liquefanno al calore, ma incarboniscono coprendosi di cristalli gialli), si prendono detti bezoardi, se ne separa il nocciolo, si trattano a freddo con soluzione mediocremente concentrata di potassa caustica, agitando fino a soluzione compiuta in reci-

Digitized by Google

piente chiuso, in modo da non rimanervi quasi aria. La proporzione della potassa deve essere tale, che non ne rimanga che in lieve eccedenza allorchè tutto l'acido è disciolto; perciò si eviterà di versarne troppa od in quantità insufficiente, con che tenderebbe ad assorbire l'ossigeno atmosferico perchè si deporrebbe ellagato neutro di potassa, poco solubile.

Si seguita ad agitare senza valersi dello scaldamento, dacchè affretterebbe l'assorbimento dell'ossigeno, e quando il liquido sia schiarito, si decanta con sifone in recipiente pieno di anidride carbonica, di cui si continua a far gorgogliare una corrente, che satura la potassa e precipita l'ellagato neutro di potassa in forma di una polvere bianca, che si getta su feltro, si lava con acqua bollita e si scioglie nell'acqua bollente, procurando che non venga in contatto, al possibile, coll'aria, perchè assumerebbe tosto un colore grigio verdognolo. Si feltra la soluzione bollente, da cui si depone in masse cristalline voluminose di ellagato potassico, che si lava con acqua fredda, si spreme fra carta bibula, si ridiscioglie nell'acqua bollente e si versa nell'acido cloridrico concentrato, che ne fa precipitare l'acido ellagico libero: questo è poi lavato con acqua fredda.

Si può preparare anche col mezzo dell'acido arsenico, come si dirà più innanzi (vedi pag. 705).

Guibourt riscontrò l'acido ellagico, in quantità tenuissime, nel residuo delle noci di galla, esaurite con etere.

Quando è puro l'acido ellagico ha l'aspetto di una polvere leggiera, di un giallo pallido, e che, vista col microscopio, si compone di prismetti trasparenti. È insipido, quantunque non sia insolubile affatto nell'acqua. Si discioglie nell'alcole, a cui trasfonde una tinta giallognola ed una lieve reazione acida. Scaldandolo a 100° perde l'acqua di cristallizzazione; a calore forte incarbonisce senza fusione, e si copre di aghetti giallognoli; operando col calore in apparecchio pieno di acido carbonico, la copia dei cristalli riesce maggiore che non all'aria, senza impedire tuttavolta che una notevole quantità della materia si scomponga.

Si discioglie nella potassa caustica con colore giallo di zafferano e la soluzione è precipitata dagli acidi minerali. Pelouze una volta dalla soluzione potassica saturata con acido cloridrico ottenne una copiosa cristallizzazione di acido gallico, che poscia non riuscì a riprodurre. La soluzione alcalina lasciata all'aria si colora viepiù e si converte in un prodotto speciale (vedi più innanzi *Ellagato di potassa*).

L'acido solforico concentrato scioglie in giallo l'acido ellagico, e l'acqua ne lo ricupera inalterato. Lasciando all'aria la soluzione solforica, l'acido ellagico a poco a poco si depone in prismi tenui allungati e quasi incolori.

L'acido nitrico lo trasforma in acido ossalico; l'acido iodico lo trasforma in un acido nuovo, con isprigionamento di anidride carbonica e sviluppo d'iodio libero.

L'anidride solforosa lo converte dapprima in gelatina, che poscia torna liquida; si scolora a caldo, e si depone acido ellagico cristallizzato.

Quando nella soluzione dell'acido ellagico si versa percloruro di ferro neutro, il liquido si fa verde, indi verde grigio, e poscia, specialmente scaldando, nero azzurro come l'inchiostro, ma che non sembra torbido per materia sospesa.

Scaldandolo con soluzione alcolica di percloruro di ferro, fornisce coaguli di un bell'azzurro cupo, che somigliano per l'aspetto all'azzurro di Prussia, che seccati sono neri ed insolubili, e da cui l'acido cloridrico separa acido ellagico, formando ad un tempo protocloruro e percloruro di ferro.

Ellagati. — Sono poco conosciuti; per lo più furono preparati in istato di sali basici. L'acido ellagico essendo bibasico, $C^{14}H^6O^8$, i suoi sali neutri si rappresentano colla formola generale $C^{14}H^4(M\acute{e})^2O^8$: contenendo 2 atomi di ossigeno nel radicale, ha 6 atomi di ossigeno tipico, laonde è esatomico.

Ellagato di potassa. — Fu detto come si ottiene nelle operazioni per la preparazione dell'acido ellagico. È in massa leggiera che somiglia alla carta, e le cui particelle, osservate col microscopio, mostrano di essere prismetti trasparenti, spesse volte flabelliformi. Più di frequente è grigio o giallo verdognolo, poco solubile nell'acqua fredda; contiene acqua di cristallizzazione che perde ingiallendo, quando se ne fa bollire la soluzione satura. La sua formola (considerato anidro) è $C^{14}H^4K^2O^8$.

Un altro ellagato, solubilissimo nell'acqua ed alterabilissimo, si ottiene con acido ellagico o coll'ellagato neutro messi a digerire in soluzione alcolica di potassa. Se ne ha una polvere di colore cedrino, in cristalli microscopici, i quali lavati con alcole, fuori del contatto dell'aria, indi seccati nel vuoto con acido solforico, sembrano corrispondere alla formola

$$C^{14}H^4K^2O^8,KHO, \text{ ovvero } C^{14}H^3K^3O^8,H^2O.$$

In contatto dell'aria si colora subitamente ed assorbe acido carbonico.

Quando si lascia all'aria una soluzione di acido ellagico nella potassa caustica mediocremente concentrata, dapprima ingiallisce, indi diventa di un rosso di sangue cupo: in appresso il colore si va schiarendo ed il liquido alla superficie si copre di cristallini neri ed opachi, i quali vanno crescendo e cadendo a basso. Woehler e Merklein gli diedero il nome di *glaucomelanato potassico*. È poco solubile nell'acqua fredda, meglio nella calda, la quale poi non lo torna a deporre inalterato, ma ne precipita acido ellagico rigenerato in forma di polvere cristal-

by Google

lina e grigia. Scaldato a 100°, perde da 16,72 a 16,96 di acqua.

I cristalli del glaucomelanato non si ottengono costantemente, e la soluzione alcalina d'onde si formarono sembra contenere carbonato, ossalato ed un altro sale solubile di potassa. Si produce eziandio tra l'ellagato di potassa alcalino e l'ipoclorito di calce; in allora non è cristallino e si altera con somma agevolezza. Anche l'acido gallico in soluzione potassica passa al rosso di sangue, assorbendo ossigeno; forse si converte in acido ellagico, e poi in acido glaucomelanico.

Woehler e Merklein gli attribuirono la formola $C^{12}H^4K^2O^7$; formola improbabile, per la facile rigenerazione dell'acido ellagico dall'acido glaucomelanico mediante la semplice azione dell'acqua.

Ellagato di soda, $C^{14}H^4Na^2O^8$. — Si prepara come quello di potassa, cioè coll'anidride carbonica gorgogliata in soluzione di acido ellagico nella soda caustica. Polvere cristallina, di un giallo chiaro, meno solubile del sale di potassa corrispondente.

Quando si fa disciogliere per ebollizione l'acido ellagico nella soda caustica, e si raffredda il liquido giallo impedendo l'affluire dell'aria, si depongono mammelloni radiati cedrini, solubilissimi nell'acqua bollente, che li ridepone nel raffreddare. Sembra un sottosale; si altera in parte all'aria.

La soluzione sodica di acido ellagico ingenera *glaucomelanato di sodio*, come fa la potassica.

Ellagato ammonico. — Sembra insolubile o poco solubile. L'ammoniaca scioglie poco l'acido ellagico, quantunque l'acido fissi molta ammoniaca.

Ellagato baritico, $2(C^{14}H^4\overset{\prime\prime}{Ba}O^8)+BaH^2O^2$; ovvero $(C^{14}H^3O^8)^2\overset{\prime\prime}{Ba}^3+2H^2O$. — Composto giallo cedrino, insolubile nell'acqua bollente, che inverdisce all'aria alterandosi. Si ottiene stemperando acido ellagico nell'acqua di barita.

Ellagato di calce. — Somiglia a quello di barita.

Ellagato di magnesia. — È giallo ed insolubile.

Ellagato di piombo, $C^{14}H^4\overset{\prime\prime}{Pb}O^8+\overset{\prime\prime}{Pb}O$. — Si ha in forma di un precipitato giallo amorfo, quando si mesce una soluzione alcolica di acido ellagico con altra pure alcolica di acetato di piombo. Seccandolo piglia colore verde oliva.

Ellagato di argento. — Allorquando si fa bollire l'acido ellagico coll'ossido d'argento e l'acqua, si svolge del gas, l'ossido di argento è ridotto, e il liquido svaporato in bagno maria ed estratto coll'alcole di 90° cent. fornisce una soluzione giallognola, che lascia un residuo amorfo, giallo chiaro, gommoso, precipitabile dalla gelatina e dagli alcaloidi.

Trasformazione dell'acido gallico in acido ellagico. — Loewe facendo agire l'idrato d'argento con acqua ed acido gallico n'ottenne traccie di acido ellagico; poscia sperimentando coll'acido arsenico, vide riuscirgli meglio l'operazione.

Si scalda per più ore una soluzione acquosa non troppo concentrata di acido gallico e di acido arsenico, nella proporzione di 2 equiv. del primo per 1 equiv. del secondo, considerato anidro. Il liquido si empie di pagliuole grigie, che sono di acido ellagico. Un trentesimo di acido gallico passa in istato di acido ellagico.

Il risultato torna più vantaggioso allorquando si evapora a secco la soluzione dei due acidi, e si scalda per più ore a 120° in bagno d'aria il residuo finamente polverizzato. Si tratta con alcole di 90° centesimali la materia; ciò che si discioglie è acido ellagico. Nella soluzione si riscontra pure una materia gialla che precipita gli alcaloidi e la gelatina, che s'ingenera eziandio nella reazione coll'idrato di argento.

Dalla soluzione alcolica si hanno cristalli granosi bianchi, i quali, visti col microscopio, appaiono formati di gruppi di aghetti sottili, che sono poco solubili nell'acqua fredda, meglio nella calda, e quasi compiutamente nell'etere. Scaldandoli a 100° perdono acqua di cristallizzazione; poi, dopo seccati, si fondono da 127 a 130°, e nel rassodare ne rimane una massa amorfa, di un bianco giallognolo. Scaldata la sostanza fusa tra due vetrini da orologio, si sublima in aghetti sottili aventi la forma primitiva. Dopo tenuta a 120°, ha la composizione corrispondente alla formola $C^8H^4O^5$: non è dunque acido ellagico, e questo rimase nella soluzione, come il Leowe verificò coi reattivi.

La conversione dell'acido gallico in ellagico succede per sottrazione di due molecole d'acqua:

$$\underbrace{C^{14}H^{12}O^{10}}_{\text{ac. gallico}} - 2H^2O = \underbrace{C^{14}H^4O^8}_{\text{ac. ellagico.}}$$

Rembold, trattando coll'amalgama di sodio acido ellagico grezzo preparato col processo di Loewe, ne ottenne varii prodotti, che si distinguono per la diversa solubilità nell'acqua.

Uno di essi è in aghetti setacei, di un giallo pallido, poco solubili nell'acqua e della formola $C^{14}H^{10}O^7$. È colorabile in viola, poi in bruno dall'ipoclorito di calce; in azzurro, indi in verde dal cloruro ferrico, e passa al bruno col carbonato di soda. Riduce il nitrato d'argento; si tinge in giallo coll'acido nitrico; in bruno coll'ammoniaca; in bellissimo porpora coll'acido solforico e il perossido di manganese. È acido debolissimo, ed i suoi sali alcalino-terrosi si colorano rapidamente all'aria. Si forma pure, talvolta, un secondo prodotto di acidità debole, e pochissimo solubile, la cui formola è $C^{18}H^{10}O^8$. È colorabile in rosso dal percloruro di ferro.

Digitized by Google

ELLAGITE (*var. ferrifera di natrolite*) (*chim. miner.*). — Si trova in masse cristalline, gialle o brune, con due direzioni di sfaldatura.

Analisi di Igelström:

Silice	47,73
Allumina	25,20
Ossido ferrico	6,57
Calce	8,72
Acqua	12,81

ELLEBOREINA, $C^{26}H^{44}O^{15}$ (*chim. gen.*). — Si riscontra più copiosamente nell'elleboro nero che nel verde; in questo, per lo contrario, abbonda l'elleborina.

Per estrarnela si tagliano in pezzetti le radici dell'elleboro nero e si fanno bollire con acqua; si tratta con acetato di piombo la soluzione, evitando di aggiungerne in eccedenza. Si forma un precipitato che si toglie col mezzo della feltrazione; si precipita il piombo che rimane sciolto nel liquido, valendosi del solfato o del fosfato di soda; si concentra per evaporazione e si aggiunge acido tannico, finchè si ottenga del precipitato, che si spreme, si lava con un poco di acqua, si spreme di nuovo, si stempera nell'alcole, a cui si aggiunge idrato di piombo in esuberanza. Si fa svaporare a secco, si ripiglia il residuo con alcole bollente, e si precipita con etere l'elleboreina. Si purifica col ridiscioglierla più volte nell'alcole e precipitarla coll'etere.

Quando si abbia in soluzione alcolica concentrata, si depone dopo un certo tempo in mammelloni formati di aghetti microscopici, trasparenti, che si fanno lattei rapidamente all'aria e si risolvono in una polvere igroscopicissima, di un bianco giallognolo. Ha sapore dolcigno; si scioglie nell'acqua, e meno nell'alcole. Non si altera a 160° c., tranne che si agglomera e si colora di un giallo paglierino; fra 220 e 232° si rammollisce, imbruna; a 280° si strugge in un liquido denso; a calore più forte incarbonisce svolgendo vapori empireumatici.

L'acido solforico concentrato la discioglie in rosso bruno che lentamente passa al viola. Gli alcali e le terre alcaline non l'intaccano. Bollita coll'acido solforico o col cloridrico diluiti si sdoppia in elleboretina, che precipita in fiocchi azzurri, ed in glucoso, a seconda dell'equazione:

$$\underbrace{C^{26}H^{44}O^{15}}_{\text{elleboreina}} = \underbrace{C^{14}H^{20}O^{3}}_{\text{elleboretina}} + \underbrace{2C^{6}H^{12}O^{6}}_{\text{glucoso.}}$$

È un veleno narcotico; in dose di 300 milligr. amministrato ad un gatto produsse effetti letali; per iniezione sottocutanea agisce ugualmente in dose più debole.

ELLEBORESINA, $C^{30}H^{38}O^{4}$ (*chim gen.*). — Deriva dallo sdoppiamento della elleborina, e si ottiene da questa pel trattamento con soluzione concentrata di cloruro di zinco (*vedi* ELLEBORINA).

Per averla pura si polverizza, si fa bollire coll'acido cloridrico, si discioglie nell'alcole bollente e si precipita col mezzo dell'acqua. Forma una posatura bianca e fioccosa, che pel disseccamento piglia l'aspetto di una polvere insipida di un bianco grigio. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere, ed insolubile nell'alcole bollente. Scaldandola tra 140 e 150° imbruna e rammollisce; a temperatura più forte rimane incarbonita.

ELLEBORETINA, $C^{14}H^{20}O^{3}$ (*chim. gen.*). — Sostanza che s'ingenera dallo sdoppiamento dell'*elleboreina* (*vedi*) per opera dell'acido solforico o dell'acido cloridrico diluiti.

Quale si depone dal liquido acido con cui si fa bollire l'elleboreina, è un precipitato di un bello azzurro violaceo cupo, il quale, dopo i lavacri e la disseccazione, rimane coll'aspetto di una polvere amorfa, di colore grigio-verde.

È inodora ed insipida e non agisce sull'organismo animale. Si scioglie nell'alcole e non nell'acqua e nell'etere. Al di sopra di 200° si fonde in un liquido rosso cupo, e poi incarbonisce a temperatura più elevata. Si scioglie senza decomposizione nell'acido solforico concentrato e forma una soluzione di colore rosso bruno.

ELLEBORINA (*chim. gen.*). — Nome che fu dato primamente ad una sostanza bianca e cristallina che Vacquelin estrasse dall'elleboro invernale. Bastick posteriormente diede lo stesso nome ad una materia azotata, ottenuta dalle radici dell'elleboro nero, che esaurì con alcole, indi diluì con acqua l'estratto alcolico affine di precipitare una resina, poi feltrò e concentrò per evaporazione.

È in cristalli scoloriti, di sapore acre ed amaro, solubili nell'acqua e nell'alcole, meno solubili nell'etere; le soluzioni sono neutre al tornasole. Il calore, l'acido nitrico ed il solforico la decompongono; svolge ammoniaca quando è scaldata con potassa. Non precipita colle soluzioni di acetato di piombo, di bicloruro di mercurio e d'ioduro di potassio.

Husemann e W. Marmé ottennero dall'elleboro nero e dal verde, e più da questo (ne contiene traccie soltanto), l'elleborina, che riconobbero per un glucoside. Le radici invecchiate ne sono più ricche che le giovani, tanto da contenerne quattro o cinque volte tanto.

Per prepararla trattarono la radice, tagliata a fette, coll'alcole bollente, e ciò ripetutamente; evaporarono a secco la tintura alcolica, nel cui residuo riscontrarono l'elleborina, l'elleboreina ed una materia grassa verde. L'elleborina, che è insolubile nell'acqua fredda, si scioglie nella bollente, d'onde poi si depone cristallizzata per raffreddamento. A purificarla si fa sciogliere e cristallizzare più volte dall'alcole bollente.

Digitized by Google

È in aghetti bianchi, splendenti, uniti a cerchio. In soluzione alcolica possiede un sapore bruciante; è insolubile nell'acqua, ma si scioglie nella bollente quando è accompagnata dalla elleboreina; è poco solubile nell'etere e negli olii grassi; solubile nell'alcole bollente e nel cloroformio. Scaldata fino a 250° non si altera; a calore più forte si scompone, incarbonendo.

Dà nascimento ad una reazione caratteristica coll'acido solforico concentrato, in quanto che si colora di un bel rosso, e vi si scioglie mantenendo il colore acquistato, nella quale reazione si scompone parzialmente in glucoso ed in *elleboresina*. Con una soluzione concentrata di cloruro di zinco si sdoppia per intero in glucoso ed elleboresina.

La sua formola corrisponde a $C^{36}H^{42}O^{6}$; è narcotica più della elleboreina. Il suo sdoppiare è rappresentato dall'equazione:

$$\underbrace{C^{36}H^{42}O^{6}}_{\text{elleborina}} + \underbrace{4H^{2}O}_{\text{acqua}} = \underbrace{C^{30}H^{38}O^{4}}_{\text{elleboresina}} + \underbrace{C^{6}H^{12}O^{6}}_{\text{glucoso.}}$$

ELLEBORO (*chim. gen.*). — **Elleboro nero.** — È la radice dell'*Helleborus niger*, detto volgarmente *rosa di Natale*, *nocca dei denti*, *tortelli di lupo*, *erba del mal citone*, che cresce nelle valli dell'Austria, delle Cevenne, delle Alpi, degli Appennini, in quelle d'Aosta, nelle falde del monte Giove, nei colli del Monferrato, sui freddi monti del contado di Nizza, ecc.; apre i suoi fiori grandi, bianchi o screziati di roseo, frammezzo alle nevi e nel cuore dell'inverno.

Si credette per lungo tempo che fosse l'elleboro degli antichi, celebrato dai poeti e dagli storici quale rimedio infallibile contro l'alienazione mentale, finchè il Tournefort, ne' suoi viaggi pel Levante, tolse l'inganno, scoprendo quello che fu conosciuto dall'antichità, a cui Desfontaines diede il nome di *helleborus orientalis*, il quale alligna sull'Olimpo, lungo le spiaggie marittime della Grecia ed in particolare nell'isola di Anticira.

La radice quando è fresca spande odore nauseabondo, molto acre e pungente; somministrata internamente concentra l'azione sullo stomaco e provoca il vomito; più spesso dilatando i suoi effetti sull'intero tubo alimentare ingenera evacuazioni alvine copiosissime, con coliche e dolori intestinali. In dose alquanto elevata può cagionare accidenti gravissimi ed infiammazione violenta dello stomaco e degli altri organi digerenti. Disseccata alquanto, perde di sua acrimonia e ne scema l'efficacia purgativa; quando è secca purga appena.

Feneulle e Capron analizzarono la radice dell'elleboro nero e vi riscontrarono

un olio volatile;
un olio grasso;
una materia resinosa;
una sostanza analoga alla cera;
un acido volatile;
un principio amaro;
materia mucosa ed albumina;
gallato di potassa e gallato acido di calce;
un sale a base di ammoniaca.

Vacquelin posteriormente ne ripetè l'analisi, e vi trovò

un olio acre e caustico;
amido;
un poco di materia zuccherina;
una materia estrattiva;
una sostanza vegeto-animale.

L'olio della radice dell'elleboro si può estrarre digerendola coll'etere, e indi mettendo la soluzione eterea a svaporazione spontanea. Ne rimane una massa molle, giallo-bruna, di sapore acre, ma che non si palesa se non trascorso un dato tempo. Possiede reazione acida; si saponifica facilmente, ed il sapone, distillato con acido tartarico, fornisce un acido volatile, che fu supposto non diverso dall'acido carbonico. Esposto l'olio all'aria si altera, perde a poco a poco l'acidità e con essa anche l'acredine, e inoltre depone una materia cristallina bianca, che il Vacquelin non analizzò.

Le ricerche esposte e le analisi riferite non corrispondono più ai progressi della chimica, onde sarebbero da ripigliare per meglio conoscere i principii immediati dell'elleboro nero.

Più modernamente furono estratti dalla radice un glucoside, l'*elleborina* (*vedi*), l'*elleboreina*, altro glucoside, ambedue dotati di azione venefica (*vedi*).

Elleboro iemale. — Quando l'elleboro nero comincia ad appassire si schiudono i fiori dell'elleboro invernale, che sono di un bel giallo. La sua radice è nerognola, tuberosa, carnosa; alligna perenne in molte parti d'Europa, ed è venefico quanto il precedente.

Vacquelin ne fece l'analisi e ne ritrasse

una resina molle;
una materia estrattiva gommosa;
un poco di zucchero;
amido;
fibra legnosa;
sostanza vegeto-animale che si rappiglia in massa membranacea quando si concentra il sugo.

Alla resina molle diede il nome di *elleborina;* estratta dalla radice col mezzo dell'alcole, che si ricupera per distillazione, è quasi bianca, granulata, molle, di facile fusione in liquido oleoso, inodora, di sapore acrissimo, poco solubile nell'acqua, solubile nell'alcole. Non ha dubbio che tale elleborina non sia un misto di più materie, e però non deve confondersi col glucoside dello stesso nome.

Elleboro fetido. — Cresce in varie parti d'Europa, ha fiori verdognoli, radice di lunghe fibre ed oscure;

Digitized by Google

quando è fresco spande odore puzzolente. Fresco o secco ha sapore acre ed amaro. Masticato, corrode la bocca e le fauci, e vuolsi più pericoloso dell'elleboro nero. Non se ne conosce l'analisi.

Elleboro verde. — Copioso nei Pirenei e nei colli vicini a Torino; ha i fiori di un verde giallognolo e la radice a fibre. È acre in tutte le sue parti; sapore amaro, forte, nauseabondo. Contiene 4 per 100 di *veratrina* (Scattergood), oltre ad una resina speciale, che possiede azione venefica come la veratrina, ma in grado minore. Scattergood crede che detta resina non sia che veratrina modificata.

Elleboro bianco o *veratrum album*. — Cresce nelle alte montagne dell'Europa; e la radice secca, quale arriva dalla Svizzera, è in pezzi, leggiera, grigia all'esterno, bianca nell'interno, di sapore dolce dapprima, indi amaro ed acre. Contiene veratrina. È venefico.

Elleboro orientale. — Si crede sia l'elleboro degli antichi, ed appartiene, coi primi due descritti, alla famiglia delle ranuncolacee; mentre il bianco spetta a quella delle colchicacee.

ELLEBORO (*farm.*). — Le radici dell'elleboro nero, del fetido, del verde, dal bianco furono e sono talvolta usate come medicamenti eroici. Quella dell'elleboro nero, in polvere, estratto o tintura, fu data come emmenagogo, vermifugo e drastico; quella del fetido si adopera in veterinaria come la precedente, ed è vermifuga; quella del verde fu lodata contro le malattie della pelle; quella del bianco si somministra all'esterno contro le malattie pediculari e cutanee, e nell'interno come purgativo, emetico e starnutatorio: è un potente veleno. Gl'Inglesi la preconizzarono contro la gotta, a somiglianza del colchico.

ELLEBORO (*tossic.*). — Le radici dei varii ellebori sono venefiche, e però tali ne risultano la polvere, l'infusione, l'estratto, la tintura in cui siano somministrate, od in dose soverchia come medicamento, od a fine delittuoso. La tossicologia possiede cognizioni sufficienti circa ai sintomi che producono, i quali sogliono essere vomiti violenti, deiezioni alvine, gonfiamento dell'addome, infiammazione delle fauci, stringimento di gola, difficoltà di trangugiare, infiammazione diffusa della mucosa dello stomaco, ecc.; ma poco o nulla sa circa al modo di procedere per riconoscere il veleno o nelle materie vomitate o negli organi del cadavere.

Qualora si trattasse dell'elleboro bianco e del verde, si potrebbe cercare la veratrina e riconoscerla col mezzo dei caratteri e delle reazioni che le sono proprie (*vedi* VERATRINA); ed inoltre si avrebbero a cercare l'elleborina e l'elleboreina, ambedue riconoscibili per essere due glucosidi, la prima pel coloramento e la soluzione rossa che produce coll'acido solforico concentrato, la seconda pel precipitato azzurro-violaceo a cui dà nascimento quando è bollita coll'acido solforico o coll'acido cloridrico diluiti.

È argomento meritevole di studio.

ELVINO (*chim. miner.*). — Dà esempio di forma emiedrica nel gruppo dei granati, possedendo lo stesso tipo di composizione di questi, e cristallizzando in tetraedri regolari, isometrici. La sfaldatura ne è ottaedrica. Colore giallo o bruno. Lucentezza vetrosa. Durezza = 6...6.5; peso spec. 3,1...3,3. Al cannello si fonde rigonfiandosi, e con i fondenti dà le reazioni del manganese. Decomponesi coll'acido cloridrico, lasciando libera della silice gelatinosa. Si trova nel gneiss di Schwarzenberg (Sassonia); inoltre a Modum ed a Brevig in Norvegia, nella sienite zirconifera.

I. *Varietà di Schwarzenberg*, analisi di Gmelin; II. *Varietà di Norvegia*, analisi di Rammelsberg.

	I.	II.
SiO^2	33,26	33,13
GlO	12,03	11,46
MnO	41,76	36,50
FeO	5,56	4,00
Mn	—	9,77
S	5,05	5,71
Igo	1,15	—

EMAFEINA (*chim. gen.*). — Sostanza bruna che sinora si ottenne dal sangue, e che probabilmente rappresenta un prodotto di decomposizione della ematina.

Si secca il sangue e si esaurisce replicatamente con acqua bollente, indi con etere caldo, ed in ultimo con alcole contenente acido solforico: la materia colorante si discioglie nel liquido alcolico; si soprassatura con ammoniaca e si evapora a secco.

Si esaurisce il residuo con alcole ammoniacale, si evapora di nuovo il liquido a secco, si esaurisce il residuo con etere, e replicatamente con acqua, in cui l'emafeina si discioglie. Per separarne un poco di ematina che l'accompagna, si secca, si scioglie nell'alcole bollente, si evapora, si ridiscioglie nell'alcole freddo, e si evapora ancora.

Il prodotto ottenuto è una materia bruna, amorfa, di polverizzazione difficile, solubile in rosso bruno nell'alcole freddo, meno solubile nell'acqua e nell'etere. Scaldandola non si fonde, ma piglia fuoco e arde di fiamma scura, senza residuo di ceneri. Sciolta nell'alcole diluito, precipita coi sali di piombo, rame, argento e mercurosi.

Sanson estrasse un corpo somigliante dal sangue, con trattamenti alterni e replicati di alcole e di acqua.

EMATEINA, $C^{16}H^{12}O^6$ (*chim. gen.*). — Deriva dalla *ematossilina* (*vedi*) da cui siano sottratti 2 atomi d'idrogeno:

Digitized by Google

$$\underbrace{C^{16}H^{14}O^{6}}_{\text{ematossilina}} + O = \underbrace{C^{16}H^{12}O^{6}}_{\text{emateina.}} + H^{2}O$$

Si forma allorquando l'ematossilina con un alcali è posta in contatto dell'aria, d'onde assorbe l'ossigeno.

Il modo migliore di ottenerla consiste nel prendere circa 20 gr. di ematossilina e irrorarla, entro bacino, con una quantità bastevole di ammoniaca per discioglierla, agitando di continuo, e scaldando il liquido blandamente finchè rimane dell'ematossilina indisciolta. Torna meglio tenerla esposta all'aria e versarvi ammoniaca di tempo in tempo, in piccole porzioni per volta quando il liquido ne ha perduto l'odore, dacchè se fosse l'alcali in troppa eccedenza provocherebbe una decomposizione. A poco a poco la soluzione va colorandosi di rosso bruno, e quando sia in istrato di certa altezza sembra nero.

Contiene emateato di ammoniaca, che si soprassatura lievemente con acido acetico, e l'emateina fatta libera si depone in precipitato voluminoso e poltiglioso di tinta rosso-bruna, simile all'idrato di ferro, pigliando poi, nel disseccarsi, una tinta verde scura con lustro metallico: polverizzata è di colore rosso.

Tabensky modificò il processo descritto, che si deve a Erdmann, disponendo un apparecchio con un aspiratore che fa gorgogliare una corrente d'aria nell'ammoniaca liquida, e indi passa in acqua nella quale fu stemperata ematossilina: devesi procurare che il tubo conduttore del vapore ammoniacale s'immerga per poco nell'acqua colla materia colorabile, affine di evitare che l'ammoniaca non ecceda e non dia nascimento a prodotti bruni di decomposizione. Col mezzo indicato si fanno disciogliere da 10 a 12 grammi di ematossilina nel tempo di circa 3 ore; la soluzione violacea forma col solfito di ammoniaca un precipitato, che è ridissolubile per via di ebollizione.

Si può ottenere eziandio dall'ematossilina quando è sciolta nell'etere e trattata con qualche gocciola di acido nitrico concentrato (*vedi* EMATOSSILINA).

L'emateina è poco solubile nell'acqua fredda, meno scarsamente nella bollente. Quando se ne svapora a poco a poco una soluzione calda, il liquido si copre di piccole squammette splendenti, le quali vanno poi cadendo al fondo e sono surrogate da altre. Talvolta eziandio la soluzione si rappiglia in massa gelatinosa, la quale produce laminette micacee sospese nel liquido. È solubile in rosso bruno negli acidi minerali, meno nell'acido acetico; è decolorata dall'acido solfidrico, ma non ritrasformata in emateina: il calore la incarbonisce.

Si scioglie facilmente nell'alcole e meno agevolmente nell'etere.

Si combina facilmente colle basi. La potassa la discioglie in azzurro, che indi passa al rosso stando all'aria; l'ammoniaca la scioglie in porpora delicato, che similmente volge al bruno in contatto dell'aria.

L'*emateato di ammoniaca* s'ingenera ugualmente quando si lascia l'ematossilina con ammoniaca all'aria. Evaporandone la soluzione a grado a grado, depone una polvere viola-scuro, la quale, esaminata col microscopio, mostra di essere formata di prismetti quadrangolari, violacei e trasparenti. Hesse, lasciandone la soluzione per due o tre giorni in luogo freddo, ne ottenne cristalli la cui formola corrispondeva a $C^{16}H^{9}(AzH^{4})O^{5}+4H^{2}O$.

L'emateato di ammoniaca è solubile facilmente nell'acqua e nell'alcole: le soluzioni alcoliche sono di un rosso scuro, ma passano al porpora con aggiungervi acqua. Scaldandolo a 100° in contatto dell'aria, perde acqua ed ammoniaca; onde torna meglio seccarlo sotto campana con acido solforico a temperatura ordinaria, sebbene anche in questo caso talvolta si scomponga. Facendo il vuoto nella campana ove si tiene con acido solforico, perde tutta l'ammoniaca, e non ne rimane che emateina. A temperatura di 130°, come fu osservato da Hesse, perde tutta l'acqua e l'ammoniaca, e ne rimane emateina in polvere igroscopica, di colore viola scuro, con iridescenza al verde.

L'emateina è il primo termine dell'ossidazione dell'ematossilina; quando l'ossidazione proceda più innanzi, ne sono ingenerati de' prodotti ulmici neri, analoghi a quelli che si formano tra l'acido cromico e l'ematossilina.

È probabile che l'emateina possa essere ridotta quando si ponga in reazione coll'acido iodidrico (Schützenberger); ma s'ignora se fu fatta quest'esperienza; coll'idrogeno nascente e coll'acido solforico la trasformazione fu compiuta da Reim.

La soluzione di emateato di ammoniaca dà nascimento a precipitati colorati coi diversi sali metallici.

Precipita in azzurro coll'acetato di piombo;
» in viola azzurro col solfato di rame;
» in viola col protocloruro di stagno;
» in nero coll'allume di ferro.

Col nitrato d'argento produce riduzione del metallo; col bicloruro di mercurio non manifesta reazione; col cloruro di bario forma un liquido porporino, che imbruna all'aria, quantunque, stando all'Hesse, darebbe un precipitato, e precipiterebbe pure col cloruro di calcio e quello di sodio; non precipita coll'iposolfito di soda; dà un precipitato gelatinoso col solfito acido di soda, che poi si ridiscioglie per iscaldamento fino all'ebollizione.

EMATEINA (*chim. fot.*). — Tabescky assicura che l'emateina può servire in fotografia come fa l'acido pirogallico. Una soluzione di ematossilina fatta con $^{1}/_{2}$ gr. della sostanza, 80 gr. di acqua e 22 di acido acetico della densità di 33° B., aggiuntovi un poco di glicerina, sviluppa l'immagine non meno

nitidamente di quello che faccia l'acido mentovato.

EMATINA (*chim. gen.*). — Al presente si dà questo nome alla materia colorante ferruginosa che si estrae dal sangue. Come tale non si trova nel detto liquido, ma parrebbe (stando all'opinione di Hoppe-Seyler) che derivi dallo sdoppiamento dell'emoglobina, la quale sarebbe per conseguenza un composto di globulina e di ematina.

Per prepararla si prendono i cristalli di emina, e si trattano coll'ammoniaca; si svapora la soluzione a secco e si scalda a 130°, dopo di che si ripiglia con acqua affine di togliere il cloridrato d'ammoniaca, ed in ultimo si secca a 130°.

Hoppe-Seyler la preparò nel modo seguente: si prende sangue defibrinato, vi si aggiunge dell'etere e si dibatte, poi si aggiunge acido acetico, si dibatte ancora per qualche tempo, si decanta e si feltra la soluzione eterea; si lascia in quiete, con che si depone un precipitato, che si raccoglie su feltro e si lava con alcole ed etere.

Un altro processo consiste nel bollire i cristalli di emina con acido acetico, lavarli poscia con acqua, alcole ed etere, ridisciogliere in liscivia alcalina debole, precipitare con acido cloridrico diluito la soluzione feltrata, lavare con acqua bollente il precipitato, finchè il lavacro non intorbidi più il nitrato di argento; in ultimo, seccare a 100°.

Altri consigliano di preparare l'ematina dall'emoglobina, riducendola coll'amalgama di sodio.

L'ematina ha una tinta di un nero azzurrognolo, e splendore metallico: ridotta in polvere è di colore bruno. Si può scaldare fino a 180° senza decomporla; a temperatura più alta svolge acido cianidrico, s'incarbonisce e non rigonfia; incenerendola, dà un residuo di 12,8 per 100 di ossido di ferro; colla distillazione secca ingenera pirolo C^4H^5Az. È insolubile nell'acqua, nell'alcole, nell'etere e nel cloroformio; poco solubile in bruno nell'acido acetico cristallizzabile, specialmente a caldo; è solubile facilmente nell'ammoniaca acquosa od alcolica, e nell'alcole contenente dell'acido solforico e dell'acido cloridrico; è pure solubile negli alcali. Le soluzioni ammoniacali, evaporate nel bagno maria, lasciano un residuo ammoniacale che si scioglie nell'acqua; le soluzioni alcaline, acquose ed alcoliche sono dicroiche, di un verde olivo in istrati sottili, di colore rosso in istrati di qualche altezza. Per lo contrario, le soluzioni alcoliche acide sono brune e non dicroiche.

L'ematina si combina cogli alcali e cogli acidi.

Quando alle soluzioni ammoniacali si aggiunge del cloruro di bario o del cloruro di calcio, se ne ha un precipitato baritico e calcare di ematina.

L'acido solforico concentrato la scioglie a freddo; la soluzione vista in istrati sottili è di un verde oliva; in istrati più grossi è di un rosso bruno. Diluendola con acqua, depone una materia fioccosa, solubile negli alcali, e la cui soluzione ammoniacale, messa a svaporare fino a secco, fornisce un residuo di un verde azzurro, di splendore metallico, non contenente più ferro.

L'acido cloridrico, perfino quando è concentrato, non sembra che possa intaccarla.

Popoff l'avrebbe ottenuta in combinazione coll'ossido di carbonio.

L'ematina si riscontra nelle antiche sedi dell'apoplesia, nel canale intestinale, ove si aduna come resultato dell'azione del sugo digestivo sul sangue introdotto come alimento, o trasudato dai vaserelli, nelle feci, nelle urine in certe condizioni patologiche, ecc.

Le soluzioni alcaline ed acide, sperimentate collo spettroscopio, hanno il loro minimo di assorbimento nel rosso estremo fino alla striscia B, ed il loro massimo di assorbimento nel viola. Fino alla diluzione di 1 gr. per 6667 c. c. di liquido, l'ematina in soluzione alcalina, in istrato di 1 centim. di grossezza, fornisce una striscia di assorbimento fra C e D, più presso a C che a D. In soluzione acida vi ha una striscia stretta, divisa in due metà dalla striscia C.

Se ad una soluzione alcalina della stessa si aggiunge del cianuro di potassio, il dicroismo del liquido non iscompare interamente; ma la soluzione si fa più trasparente, di un rosso bruno o di un verde oliva in istrati sottili. Formasi una combinazione, la quale ha il minimo dell'assorbimento dai due lati della striscia C, ed una striscia debolissima fra D ed E, più vicino a D.

Modo di cercare l'ematina in un liquido patologico. — Allorchè si cerca l'ematina in un liquido patologico, gli si aggiunge dell'ammoniaca e si precipita col cloruro di calcio. Si ripiglia coll'acido cloridrico diluito il precipitato, si lava con acqua, si ridiscioglie nell'ammoniaca, e se ne verifica la presenza col mezzo degli effetti ottici. Qualora il deposito fosse insolubile nell'acqua, si dovrebbe far digerire con alcole contenente acido solforico, nel bagno maria, feltrare ed esaminare la soluzione collo spettroscopio, indi neutralizzare con ammoniaca, separare il solfato precipitato, e riesaminare il liquido per vederne di nuovo le striscie. Finalmente, per controllo, si svapora il liquido a secco, si brucia il residuo e si cerca il ferro nelle ceneri.

Composizione dell'ematina. — Lo Schützenbérger le attribuisce la formola:

$$C^{44}H^{50}Az^6Fe^3O^9 (Fe=28).$$

Hoppe-Seyler, l'altra formola

$$C^{68}H^{70}Az^8Fe^2O^{10}.$$

L'ematina, secondo il Lanckester, è combinata coll'acido cianidrico nel composto che si ottiene facendo agire il cianogeno in corrente gasosa nel sangue (*vedi* EMOGLOBINA).

Digitized by Google

Ematina senza ferro. — Per ottenerla si scioglie la ematina nell'acido solforico concentrato: si aggiunge acqua, e il prodotto precipita.

Sciolta nella soda, fornisce uno spettro di assorbimento interrotto da quattro striscie oscure.

EMATINONE (*chim. tecn.*). — Vetro rosso, conosciuto dagli antichi e usato nei musaici, pei vasi di ornamento; mentovato da Plinio, e di cui si trovarono lavori negli scavi di Pompei.

Ha colore di un rosso delicato, intermedio fra quello del minio e del cinabro; è opaco, più duro del vetro comune, capace di un bel pulimento, di frattura concoide e del peso specifico di 3,5. Contiene l'ossidulo di rame come principio colorante, che esposto al fuoco di fusione si distrugge affatto, nè si può ridare la tinta con nuova aggiunta dell'ossido metallico. Quando è fuso ha colore scuro-verdiccio, che gli agenti riduttori non riconducono che ad un rosso bruno torbido. L'ematinone non contiene ossido di stagno nè altra materia colorante, eccettuato il protossido di rame.

Fu imitato modernamente seguendo la ricetta seguente, che si deve al Pettenkoffer. Si prendono:

Silice	p.	100
Calce	»	11
Magnesia	»	1
Litargirio	»	33
Carbonato di soda	»	50

Si fondono in guisa da averne un vetro limpido, a cui si aggiungono 25 parti di battitura di rame, e qualche volta anche 2 p. di battitura di ferro, ed in ultimo una piccola quantità di carbone. Si dà modo alla materia che si raffreddi a poco a poco, e si ottiene un vetro colore di fegato, il quale deve essere scaldato di nuovo per 6 a 12 ore, fino a tanto, cioè, che sia trasformato in ematinone di un rosso splendido, in conseguenza della formazione di un composto di protossido di rame nell'interno della massa.

Si può avere un vetro di maggiore fusibilità cogli ingredienti seguenti:

Silice	p.	100
Calce	»	10
Magnesia	»	0,5
Litargirio	»	40
Carbonato di soda	»	60
Battitura di rame	»	30
Allumina	»	2
Battitura di ferro	»	3

il quale possiede, dopo essere stato a raffreddarsi entro la fornace, un numero grandissimo di punti rossi, diffusi per entro una massa vetrosa giallognola: tagliandolo e polendolo, i punti rossi si palesano in apparenza di ciuffi cristallini e di begli aghetti ben conformati.

Se si sostituisca dell'acido borico a parte della silice, con aggiungere borace nella massa fusa, se ne ha un composto cristallino, detto *astralite*, di colore scuro e dicroico.

Pettenkoffer opina che il composto di protossido di rame, che fa apparire rosso l'ematinone (probabilmente è un silicato rameoso), sia pure quello che costituisca le paglinole cristalline dell'avventurina, la quale si può produrre colla fusione dell'ematinone con fili di rame in quantità sufficiente per ridurre metà del rame in istato metallico. Il rame si separa in forma di regolo, e lascia un vetro che è di un bruno-verdiccio cupo, poco trasparente; scaldando poi questo vetro per certo tempo alla temperatura necessaria pel suo rammollimento, e indi lasciandolo raffreddare lentamente, fornisce la specie di avventurina che abbiamo indicata.

EMATIONE (*chim. gen.*). — Nome dato da Preyer alla materia colorante verde che ottenne per mezzo dell'acido solfidrico sull'ossiemoglobina. Non è conosciuto se debbasi considerare come un ossidrato od un solfuro di emoglobina, ma vuolsi annoverare fra i prodotti della scomposizione di essa.

Si ottiene dalla soluzione acquosa e fredda di ossiemoglobina, facendovi gorgogliare una corrente continua di gas solfidrico; non si ha cristallizzato.

È una sostanza albuminoide, di colore verde scuro, che si secca all'aria; standovi in contatto a lungo, si altera facilmente. Quando è umida si scioglie nella potassa e nella soda col mezzo del calore, facendosi più verde; neutralizzando il liquido alcalino con acido acetico, si forma un precipitato gelatinoso, solubile in un'eccedenza di acido acetico.

Si scioglie nell'acido acetico in bruno verdognolo; saturando l'acido con potassa, si produce un precipitato. Si scioglie pure nell'acido cloridrico bollente con tinta azzurro-bruna, come anche nell'acido suddetto, diluito, d'onde la potassa lo precipita copiosamente. Si scioglie nell'acido solforico ordinario a caldo; è insolubile nell'acqua, nell'etere, nell'alcole, nella benzina, nella glicerina, tanto a caldo che a freddo; nelle soluzioni di fosfato di soda concentrate e diluite.

Sebbene insolubile nell'acido nitrico a freddo, pure quando si scalda ad ebollizione vi si scioglie in giallo, e poi fornisce coll'ammoniaca la reazione della xantoproteina, ed un intorbidamento bianco, che è l'idrato ferroso. Si scioglie nell'acido nitrico fumante, scomponendosi.

L'ematione coll'acqua di cloro a caldo è scolorato in pochi istanti a modo di fiocchi bianchi, senza che si sciolga. Scaldato su lamina di platino, sviluppa da prima odore pungente che eccita la tosse, con odore di corno bruciato, si gonfia e arde di fiamma molto splendente, lasciando a residuo una cenere

Digitized by Google

di puro ossido di ferro, in proporzione corrispondente a 0,6 per 100 di ferro metallico.

L'ematione somiglia per le reazioni all'albumina. In soluzione ed esaminato collo spettroscopio, non dà striscie caratteristiche di assorbimenti, tranne due deboli offuscamenti nel posto della striscia nera dell'ossiemoglobina. Quando poi è in soluzione potassica calda fornisce lo spettro dell'ossiematina.

EMATOCLORINA (*chim. gen.*). — Fu dato questo nome da Meckel alla sostanza verde che si riscontra nell'orlo della placenta del cane e del gatto, in cristalli ed in granellini, e che Nasse trovò nel toporagno. Fu considerata come un pigmento prossimo al verde della bile. Anche Barruel descrive il color verde della placenta come derivante da un principio simile al pigmento della bile; e Bresset credette di riconoscere un'analogia di somiglianza tra le funzioni della placenta e del fegato, come organi formatori del sangue.

Bichoff osservò sotto il microscopio detta materia e la trovò in parte in cristalli che si sciolgono facilmente nell'acqua, ed in parte in granuli irregolari ed amorfi. Nasse, finalmente, e Preyer giunsero a ritrarre l'ematoclorina dalle cellule epiteliali del tuorlo, adoperandovi acqua calda, ma non alcole, etere o cloroformio. Coll'acido nitrico fumante produce le varie tinte che sono prodotte dalla materia colorante della bile.

Preyer inoltre vide sull'orlo verde della placenta della cagna, insieme a considerevole quantità di cristalli di emoglobina, de' prismi rosso-bruni e tavole rombiche ranciate (ematoidina ?), granelli intensamente verdi; ma non cristalli di ematoclorina, che facilmente si lasciano separare col mezzo dell'alcole, ma poco coll'acqua calda e punto coll'etere e col cloroformio.

In soluzione acquosa e trattata coll'acido nitrico, non fornisce distintamente le reazioni della materia colorante della bile. Non sembra poi identica con veruna delle materie coloranti della bile, perchè si scioglie nell'acqua, mentre la biliverdina e la biliprasina sono insolubili nell'acqua.

EMATOIDINA (*chim. gen.*). — Materia cristallina rossa, che si riscontra talvolta nei vecchi centri emorragici, e che per la prima volta fu osservata da Everardo Home.

Sono aghetti microscopici, appartenenti al tipo clinorombico, coll'angolo del rombo = 118°, duri, fragili, di colore rosso vivace, di forte potere rifrangente sotto il microscopio, e di facoltà colorante intensissima. Calcinandoli non lasciano che traccia di ceneri. Sono insolubili nell'acqua, nell'alcole, nell'etere, nella glicerina, nell'acido acetico e negli olii essenziali; si sciolgono rapidamente in amaranto nell'ammoniaca concentrata, ma la tinta passa in breve al giallo di zafferano, indi al bruno. Riche e Robin coll'analisi li trovarono composti di

Carbonio	65,05	65,85
Idrogeno	6,37	6,47
Azoto	10,51	»

ne desunsero la formola $C^{16}H^{18}Az^2O^4$, presupponendo che fossero identici colla bilirubina.

Robin ne riscontrò una quantità notevole in un cisto epatico, ma erano di colore arancio affocato.

Stando a Verdeil e Dollfus, si possono ottenere cristalli somiglianti a quelli dell'ematoidina feltrando il sangue dopo averlo coagulato col calore, evaporando il liquido a sciloppo, e mescendo il residuo con alcole; concentrando fortemente il liquido feltrato, e mescendolo a caldo coll'acido solforico concentrato. Alla superficie appaiono globetti di grasso, e dopo qualche tempo si formano cristalli che somigliano a quelli dell'ematoidina. Kolm, che fece le osservazioni più moderne su quest'argomento (1867), ricavò l'ematoidina dai corpuscoli gialli e rossi dell'ovario della vacca, in cui talvolta si riscontrano formati, e visibili coll'aiuto del microscopio.

Per ottenere l'ematoidina dai corpuscoli, si macinano col vetro pesto, e si trattano col cloroformio, agitando di frequente. Trascorsi alcuni giorni, si feltra, si pone a svaporare la soluzione, e ne rimane una materia grassa di un giallo rossigno, nella quale si formano, dopo alcuni giorni, cristalli di ematoidina mentre si va decolorando. Esaminando i cristalli sotto il microscopio, appaiono in laminette triangolari, con uno spigolo convesso, spesse volte associati a due a due, coll'aspetto in allora di romboedri, cioè allorquando le due faccie convesse sono addossate una all'altra. Contemporaneamente vi si veggono cristalli di colesterina o globuli grassi. L'ematoidina è rossa per trasparenza, e di un verde di cantaridi per riflessione.

Affine di averla da sola, se ne estraggono i grassi liquidi coll'alcole assoluto, indi con un poco di etere, che porta via altra materia grassa ed un poco di ematoidina, e forma una poltiglia cristallina che si getta su feltro, si lava con qualche gocciola di etere, e poi s'interpone fra due lastre di vetro. Nelle operazioni descritte si perde molta materia.

Preparata come si disse, somiglia all'acido cromico e non mostra più i riflessi cantaridati, perchè i cristalli sono arrossati dall'etere. Trattandola sotto il microscopio con una goccia di acido nitrico contenente dell'ipoazotide, passa all'azzurro per qualche istante, indi al giallo.

Il cloroformio la discioglie in giallo d'oro; il solfuro di carbonio in rosso di fuoco; l'etere anidro la scioglie più parcamente; l'alcole, l'acqua, l'ammoniaca, la soda, gli acidi non ossidanti, l'acido acetico diluito non la disciolgono; l'acido acetico cristallizzabile la scioglie a caldo ed in giallo, e tale solu-

zione è colorata in azzurro dai vapori nitrosi, indi scolorata. La soluzione eterea e la cloroformica col vapore nitroso non passano all'azzurro, ma si scolorano semplicemente.

L'ematoidina differisce dalla bilirubina, perchè la prima è solubile nell'etere ed insolubile negli alcali, mentre la seconda fa l'opposto; perchè coi vapori nitrosi questa fornisce colorazioni varie, mentre quella si colora solo di azzurro.

Valentiner osservò fino dal 1859 che i calcoli biliari, la bile, il fegato degli itterici forniscono col mezzo del cloroformio una sostanza cristallina molto diversa dalle materie coloranti della bile, e somigliantissima all'ematoidina.

In ultimo è da notare che l'ematoidina di Kolm differisce da quella di Robin e Riche in ciò, che la seconda è solubile nell'ammoniaca, e l'altra vi è insolubile.

EMATOSSILINA (*chim. gen.*). — Il principio colorante del legno di campece, che fu anche detto *ematina* ed *emateina*. Fu scoperta da Chevreul, indi studiata da Erdmann, che ne diede il processo di estrazione, da Goltier-Besseyère, da Leblanc e da Hesse. Quando è pura apparisce pressochè incolora; per opera degli alcali e dell'ossigeno atmosferico si converte in materia rossa e colorata.

Nel legno di campece si riscontrano: 1° la materia colorabile od ematossilina; 2° la stessa in istato di glucoside; 3° la materia colorante, od ematossilina ossidata, detta *emateina* (*vedi*).

Chevreul ottenne l'ematossilina esaurendo con alcole l'estratto secco di legno di campece, d'onde cristallizzò.

Erdmann procedette per altra via. Prese l'estratto secco, lo polverizzò, lo mescolò con sabbia quarzosa affine d'impedirne l'agglomerazione, indi la trattò con 5 a 6 volumi di etere non anidro, digerendo per più giorni, ed agitando di tempo in tempo. Si decanta la soluzione giallo-bruna, si ricupera l'etere per distillazione, si mesce il residuo sciloppo con acqua, e si lascia a sè in recipiente coperto accuratamente. Qualora non si facesse l'aggiunta dell'acqua si rappiglierebbe in massa gommosa; ma quando l'acqua sia in proporzione bastevole, l'ematossilina cristallizza nello spazio di parecchi giorni. Si lavano con acqua i cristalli, e se ne spreme il liquido intrapposto, calcandoli fra carta bibula. Le acque madri con quelle di lavacro, miste insieme e messe ad evaporazione spontanea, depongono una nuova quantità di ematossilina cristallizzata. Da un chilogrammo di campece si può ottenere, coi successivi trattamenti eterei, da 100 a 120 grammi di sostanza colorabile.

Talvolta si trova nel fondo dei tini, in cui si conserva l'estratto liquido di campece, l'ematossilina in magnifici ciuffi di cristalli prismatici, bruni esternamente, e di un giallo chiaro nell'interno.

Sebbene quando si prepari col processo descritto risulti di un colore più o meno giallognolo, tuttavolta può aversi scolorita, qualora si faccia disciogliere nell'acqua che contenga una tenue dose di solfito d'ammoniaca (Hesse).

L'ematossilina cristallizza lentamente dal residuo etereo sciloppo e diluito con acqua contiene 15,1 per 100 di acqua di cristallizzazione; in allora è in prismi appartenenti al sistema tetragonale, e l'acqua combinatale corrisponde a 3 molecole, onde la sua formola è

$$C^{16}H^{14}O^{6},3H^{2}O.$$

Se, per lo contrario, si depose da una soluzione saturata a caldo e tenuta in recipiente tappato, in allora si depone a poco a poco in cristalli granulosi non determinabili, con 5,6 per 100 di acqua, e rispondente alla formola

$$C^{16}H^{14}O^{6},H^{2}O.$$

Newmann l'avrebbe ottenuta in bei cristalli, lunghi, con faccie piane, e talvolta curve.

Quando è seccata rimane anidra. Scaldandola perde a 100° una porzione dell'acqua di cristallizzazione; per rendernela priva assolutamente fa d'uopo spingere più in alto il calore. Scaldata con certa rapidità si fonde nell'acqua propria di cristallizzazione; inalzando sempre più la temperatura, si scompone e fornisce un residuo copioso di carbone.

Come dicemmo, dovrebb'essere scolorita; per lo più è in cristalli giallognoli, trasparenti, più o meno splendidi e talvolta di una lunghezza notevole. Polverizzandola si risolve in una polvere bianco-giallognola. Ha sapore molto zuccheroso, analogo a quello della liquirizia, durevole e senza che indi palesi l'astringente o l'amarognolo.

Si discioglie lentamente e scarsamente nell'acqua fredda; facilmente nell'alcole e nell'etere. Si scioglie con maggiore facilità nella soluzione acquosa di borace più che nell'acqua pura, formando un liquido neutro od acido appena, con fluorescenza azzurra, e d'onde l'alcole non precipita il borace. Tale soluzione quando si mesce con acido solforico, cloridrico od acetico si solidifica in massa densa, in cui si discernono cristalli granulosi, analoghi a quelli dell'ematossilina monidrata; ma se aggiungasi una soluzione di cloruro di potassio, o di sodio, o di ammonio, o di ferrocianuro di potassio, o di solfito acido di ammoniaca, in allora l'ematossilina si depone in massa scolorita ed amorfa. Allorchè si versa a goccie una soluzione di solfito di ammoniaca nella soluzione boracica, l'ematossilina dapprima si depone coll'aspetto di un precipitato gommoso, il quale si ridisciogliе per bollitura nel liquido e ricompare durante il raffreddamento. Seguitando l'aggiunta del solfito alla materia sciloppo, finalmente si raggiunge un punto in cui scompare l'ematossilina

Digitized by Google

amorfa, e talvolta si depongono più tardi cristalli di ematossilina scolorita.

Quando si fa disciogliere l'ematossilina amorfa nell'acqua bollente e si aggiunge qualche gocciola di acido cloridrico, si formano cristalli di ematossilina, che per lo più è monidrata.

L'ematossilina si discioglie copiosamente in soluzione calda d'iposolfito di soda, formando un liquido porporino, che la depone amorfa nel raffreddare. Si scioglie con grande difficoltà in soluzione di cloruro di sodio; più facilmente in soluzione satura di cloruro di bario, da cui si depone da prima in cristalli di triidrato, poscia di monidrato; copiosamente in quella del fosfato bisodico, formando un liquido simile a quello che si ottiene col borace, salvo che possiede reazione alcalina.

Le sue soluzioni fanno deviare a destra il piano di polarizzazione; riduce l'ossido di rame in soluzione alcolica alcalina.

In soluzione acquosa e pura non soffre alterazione dall'aria nè dall'ossigeno; ma basta una traccia di ammoniaca o nel liquido o nell'aria stessa perchè il liquido passi ad un rosso gialliccio in conseguenza della formazione di emateato di ammoniaca, e probabilmente conforme all'equazione:

$$\underbrace{C^{16}H^{14}O^{6}}_{\text{ematossilina}}+O+AzH^{3}=\underbrace{C^{16}H^{9}(AzHH^{4})O^{5}}_{\text{emateato di amm.}}+2H^{2}O$$

Trattandola col cloro si trasforma in una massa non cristallizzata; coll'acido nitrico genera acido ossalico; poco reagisce cogli acidi solforico e cloridrico.

Ingenera combinazioni colle basi, le quali stando all'aria si convertono in emateati. Quando si aggiunge acqua di barita ad una soluzione di ematossilina, bollita per iscacciarne l'aria, se ne ha un precipitato bianco, il quale volge all'azzurro non appena l'aria vi possa penetrare.

La potassa ne colora la soluzione in viola, che rapidamente passa al porporino, indi al bruno.

L'acetato di piombo, neutro o basico, la precipita in bianco, che passa all'azzurro sollecitamente.

L'acetato od il solfato di rame ne danno un precipitato verdiccio, il quale indi acquista un azzurro cupo con isplendore metallico di rame.

Il bicloruro di stagno v'ingenera un precipitato roseo che non muta poscia di colore.

L'allume di ferro vi forma, dopo un poco di tempo, un leggiero precipitato viola scuro.

L'allume comune ne tinge la soluzione in rosso chiaro, e non v'induce precipitato.

Il cloruro di bario dapprima la colora di rosso, indi v'ingenera un precipitato rosso.

I sali di argento e d'oro ne rimangono ridotti col tempo.

I composti cogli alcali dell'ematossilina è quasi impossibile che si ottengano scoloriti, per la somma avidità onde assorbono l'ossigeno dall'aria; sono meno solubili nell'acqua satura di sale comune, che nell'acqua pura. Quando si prepara una soluzione di ematossilina nel sale comune, e poi si aggiunge soda caustica a poco a poco, in sulle prime si depongono fiocchi coloriti, dacchè comincia a precipitare la porzione di sostanza già colorata; ma feltrando con rapidità, e seguitando l'aggiunta dell'alcali, si forma un precipitato quasi bianco, a cui basta il più che tenue affluire dell'aria perchè tosto si colori.

Coll'acido cromico e con un bicromato alcalino si ha riduzione istantanea, e l'ossido di cromo formatosi dà nascimento coll'ematossilina ossidata ad una lacca nera, intensa, di cui si fecero applicazioni nella tintura e che si usa come base d'inchiostri da scrivere. Similmente l'allume di cromo dà un prodotto viola scuro, quasi nero, in soluzione che pure serve da inchiostro.

Quando si tratta l'ematossilina con ammoniaca caustica, se ne ha un liquido violaceo; se turasi ermeticamente il vaso in cui è contenuta, e si scalda a 100° per alcune ore, il liquido si stinge quasi per intero, essendovi reazione provocata dall'ammoniaca. Il liquido nel raffreddare si rappiglia in massa, perchè deponesi una sostanza fioccosa e bianca, solubile negli acidi in giallo chiaro, e riprecipitabile in bianco dagli alcali. Tale prodotto contiene gli elementi dell'ammoniaca e dell'ematossilina, e procede colle funzioni di una base organica. Non appena venga in contatto dell'aria, si colora di azzurro. Contiene azoto in istato non ammoniacale; Schützenberger non potè disseccarla per istituirne l'analisi.

Scaldando l'ematossilina a 140° con acido acetico anidro, dà origine ad un derivato acetico d'un bruno chiaro, insolubile nell'acqua e solubile nell'alcole, e che deponesi dalla soluzione alcolica evaporata, in massa amorfa, resinoide, solubilissima.

I caratteri che furono assegnati da Chevreul ad una decozione di campece si riferiscono a mescolanze di materia colorabile od ematossilina e di materia colorante od emateina.

Cogli acidi minerali o cogli organici diluiti la soluzione delle due materie passa al giallo; cogli stessi acidi concentrati volge al rosso.

Coll'acido solfidrico si scolora, poichè detto acido forma un composto senza colore colla materia colorante.

Cogli acidi solforoso e carbonico passa al giallo.

Cogli alcali, colorazione rossa, indi violacea.

Colla barita e colla calce idrata dà precipitati azzurri.

Coi sali basici la detta soluzione si comporta come colle basi libere.

Coi sali acidi, come cogli acidi liberi.

L'alluminato di soda v'induce un copioso precipitato azzurro, violaceo, insolubile in un'eccedenza

Digitized by Google

dell'alcali. È una reazione sì delicata, che giova per isvelare nei liquidi la soluzione di campece.

Coll'idrato di protossido di stagno vi forma lacche violacee.

Col protocloruro di stagno dà un precipitato viola.

Coll'idrato stannico passa al rosso, come fa cogli acidi.

Recentissime esperienze di Reim (giugno 1871) forniscono sull'ematossilina i seguenti nuovi ragguagli. Quando si tratta col cloruro di acetile, dà sviluppo di acido cloridrico e formazione di una massa sciloppo sa colorata di un giallo debole, la quale, trattata con acqua, si fa lattiginosa, con separazione di fiocchi bianchi e caseosi, che lavati rapidamente con acqua sopra feltro, sciolti a caldo nell'alcole o nell'acido acetico, depongono per raffreddamento una poltiglia di cristallini sottili e splendenti. Esposti all'aria libera si colorano con rapidità; compressi fra carta bibula e seccati a 100° corrispondono alla formola

$$C^{16}H^{8}(C^{2}H^{3}O)^{6}O^{6}$$

d'onde si deduce che i sei atomi di ossigeno dell'ematossilina vi sussistono in istato di ossidrile.

Quando si fa una soluzione eterea di ematossilina in proporzione di 50 parti del liquido per 1 p. della sostanza, e si aggiunge qualche gocciola di acido nitrico concentrato, dapprima si tinge di giallo, poi di rosso bruno, e in appresso si formano cristalli a ciuffetti, rosso-bruni, che devono essere raccolti su feltro e lavati con etere sino a che passa colorato: contengono acqua; seccati all'aria corrispondono alla formola $C^{16}H^{12}O^{6},3H^{2}O$; seccati a 100°, all'altra $C^{16}H^{12}O^{6},H^{2}O$; a 130° rimangono anidri. Sono poco solubili nell'acqua fredda, solubili assai meglio nella calda ed in rosso bruno, e la soluzione si rappiglia, pel raffreddamento, in massa gelatinosa con pellicola verde cangiante alla superficie; seccata sotto la macchina pneumatica è di un magnifico verde lucente come la cantaride. In breve, è l'emateina di Erdmann, che rigenera l'ematossilina col mezzo dell'idrogeno svolto dallo zinco ed acido solforico, o meglio facendola bollire coll'acido solforoso sino a scoloramento.

Reim fuse l'ematossilina (1 p.) con potassa (4 p.); saturò la soluzione alcalina con acido solforico diluito; agitò con etere; svaporò il liquido etereo, d'onde ritrasse un residuo sciloppo so molto colorato, che purificato per distillazione fornì acido pirogallico.

Dalle tre reazioni descritte risulta pertanto: 1° che la ematossilina non ha la costituzione delle sostanze zuccherine come la floroglucina; 2° che è un prodotto aromatico; 3° che nei processi di ossidazione debole si comporta come l'idrochinone, ingenerando l'emateina, la quale le sta nel rapporto onde il chinone sta all'idrochinone.

Stando al medesimo, l'ematossilina starebbe in qualche rapporto colla brasilina $C^{22}H^{20}O^{7}$, dalla quale differisce per $C^{6}H^{6}O$; la brasilina sarebbe adunque ematossilina in cui siano innestati i gruppi $C^{6}H^{5}$ e OH.

EMBOLITE (sin. *Clorobromuro d'argento, megabromite*) (*chim. miner.*). — Ricco minerale di argento, monometrico, generalmente in piccole concrezioni, in forme stalattitiche, o in masse compatte. Durezza $=1,...1,5$; peso spec. 5,31...5,43. Colore grigio verdastro, o verde, o giallo bruno. Al cannello svolge vapori di bromo e di cloro, e si riduce in argento metallico. La composizione ne è alquanto variabile, siccome si rileva dalle appresso analisi.

I. *Varietà di Chañarcillo*, analisi di Domeyko; II. *Varietà di Copiapo* (*Microbromite*), analisi di Müller; III. *Varietà di Chañarcillo*, analisi di Plattner; IV. *Varietà c. s.*, analisi di Field.

	I.	II.	III.	IV.
Argento	71,94	69,84	66,86	61,07
Bromo	7,92	12,39	20,08	33,82
Cloro	20,14	17,77	13,05	5,00

Può ritenersi siccome l'associazione molecolare delle due distinte specie isomorfe, cloruro d'argento e bromuro dello stesso metallo.

Abbonda l'embolite nelle miniere argentifere del Chilì, dove costituisce uno dei principali minerali argentiferi. Si trova eziandio nel Messico, e nella miniera di Coloal, in Gracias (Honduras).

EMETICI (*farm.*). — Medicamenti che producono senso di nausea ed espulsione delle materie contenute nello stomaco: eccitano la secrezione dei follicoli mucosi dello stomaco e del duodeno, e la loro efficacia sembra derivare da un'azione particolare, riflessa sulla spina dorsale. Fra gli emetici più usitati si contano gli antimoniali, tra cui principalmente il bitartarato di potassa e d'ammonio o tartaro emetico, ed il kermes minerale, il solfato di rame e quello di zinco, l'ipecacuana, l'euforio, l'emetina, il tabacco, le viole mammole, ecc.

Il tartaro emetico, il tabacco, ecc. producono nausee ed una forte depressione, mentre il solfato di zinco e quello di rame agiscono presto e senza nausea.

EMETICO (*chim. gen.*). — Si dà questo nome al *tartrato di antimonio e di potassio*. Avendo trovato altri tartrati di composizione somigliante al mentovato, ed avendo in comune certi particolari rispetto alla costituzione chimica, si diede loro il nome generico di *emetici* (*vedi* TARTRATI).

EMETINA (*chim. gen.*). — Alcaloide che fu estratto dalla radice della ipecacuana da Pelletier e Magendie nel 1817, e ne è il principio attivo.

Digitized by Google

Per ottenerla si riduce l'ipecacuana in polvere fina; si esaurisce da prima con etere, affine di toglierne una materia grassa odorosa, indi si tratta con alcole bollente. Si feltra la soluzione alcolica, vi si aggiunge un poco d'acqua, e si ricupera l'alcole col mezzo della distillazione. Si depone un poco di materia grassa che si toglie feltrando; si fa bollire la soluzione acquosa colla magnesia, si raccoglie il precipitato magnesico, si secca, e si ripiglia con alcole bollente che discioglie l'emetina. Vuolsi purificare; perciò si fa sciogliere in un poco di acido tartarico e si agita col carbone animale; si feltra, si neutralizza con un alcali che fa deporre l'emetina.

Polvere bianca, o lievemente giallognola, di sapore amaro debolissimo, e che volge all'azzurro la carta arrossata di tornasole.

È solubilissima nell'alcole, pochissimo nell'acqua fredda, più nella calda, insolubile nell'etere e negli olii.

Scaldandola comincia a liquefarsi a 50° ed è fusibilissima. In contatto dell'aria si colora. Trattata coll'acido nitrico si converte in una materia gialla resinosa ed in acido ossalico.

Contiene azoto tra i suoi componenti.

Forma sali incristallizzabili; quelli cogli acidi ossalico e tartarico sono solubilissimi nell'acqua.

Il cloromercurato ed il cloroplatinato sono poco solubili.

Fornisce coll'acido tannico un precipitato bianco, fioccoso, solubile negli alcali e che non è vomitivo nè venefico.

Possiede azione eroica sull'economia animale; 3 milligrammi ne bastano per eccitare il vomito; 1 decigrammo per uccidere un cane.

EMETINA COLORATA (*chim. gen.* e *farm.*). — Emetina impura, bruna e deliquescente, che si prepara esaurendo la radice d'ipecacuana con alcole, svaporando a secco, ripigliando con acqua, saturando con carbonato di magnesia l'acido libero, e svaporando a secco il liquido feltrato.

EMINA (*chim. gen.*). — Teichmann diede questo nome alla materia colorante del sangue, indotta a cristallizzare col mezzo dell'acido acetico; Hoppe Seyler la considerò poscia come un cloridrato di ematina, e le attribuì la formola probabile

$$C^{68}H^{70}Az^{8}Fe^{2}O^{10},2HCl.$$

Per ottenere i cristalli di emina conforme al metodo primitivo del Teichmann, daremo i particolari più innanzi, quando si dirà del partito che se ne trae ad iscoprire traccie di sangue nei casi di medicina legale; ora riferiremo i modi con cui prepararli in quantità notevole.

Si prende sangue sbattuto e defibrinato, si feltra per pannolino, gli si aggiunge una soluzione di sale marino in eccedenza, fatta con $^1/_{10}$ di soluzione salina satura e $^9/_{10}$ di acqua; si lascia in quiete acciò si depongano i globuli; si decanta al meglio possibile il liquido soprastante, indi si versa la poltiglia dei globuli entro pallone con un poco di acqua. Si agita con etere; si decanta il liquido etereo; si feltra la soluzione di emaglobina, e si secca a 30° in recipienti piatti. Si polverizza la materia secca, si passa per setaccio e si macina in mortaio con acido acetico cristallizzabile, e s'introduce in matraccio con tanto dell'acido, che se ne abbiano 2 litri per 100 grammi della materia polverizzata. Si scalda in bagno maria a 100° (altri, a 50°) per alcune ore, indi si feltra. Ne rimane una massa gonfiata, mista di materie albuminoidi e di emina, che si fa digerire con acqua in bagno maria, fino a soluzione compiuta delle materie proteiche. Dopo ciò si versa in grandi vasi di precipitazione ed è lasciata in quiete fino a che siano deposti i cristalli di emina. Si decanta a termine di alcuni giorni; si stempra di nuovo nell'acqua, si decanta una seconda volta e si replicano le dette manipolazioni altre due volte.

Raccolti i cristalli, devono essere scaldati di nuovo con acido acetico cristallizzabile, a temperatura di 100°, per alcune ore, indi messi a posare per due o tre giorni, poi raccolti su feltro e lavati con acqua, alcole ed etere.

L'emina così preparata si può avere cristallizzata conforme al processo di Gosdew. Si macina con un poco di carbonato di soda secco od $^1/_2$ di carbonato di potassa, vi si aggiunge dell'alcole assoluto e si agita per un giorno e più, di frequente. Si feltra, si aggiunge al liquido feltrato un volume di acqua e si acidula con acido acetico, con che l'emina precipita. Si raccoglie sopra feltro, si lava con acqua, si toglie dal feltro umido ancora e si digerisce nel bagno maria a 60° con 20 a 30 volte di acido acetico cristallizzabile e con un poco di sale marino polverizzato. I cristalli sono poscia lavati e seccati.

Questo metodo esige un tempo lunghissimo, occorrendovi più settimane, e l'emina rimane coll'aspetto di sottili pagliuole cristalline, romboidali, di un viola grigio, con riflessi metallici e bruna per trasparenza.

Hoppe-Seyler indicò un altro processo per riuscire al medesimo scopo. Si prende sangue defibrinato, si diluisce con un volume di acqua e si precipita con sottoacetato di piombo, evitando di versarne in eccedenza. L'albumina precipita in combinazione coll'ossido di piombo; si feltra il liquido, gli si toglie l'eccedenza del piombo con aggiungervi carbonato di soda; si feltra di nuovo e si pone a svaporare nel vuoto. Si macina il residuo secco con 15 a 20 volte il peso di acido acetico cristallizzabile ed aggiungendo una tenue quantità di cloruro di sodio. Si ha una mescolanza bruna che si lascia a se stessa per alcune ore; indi si scalda in bagno maria per due ore. Si stempra di nuovo in cinque volumi di acqua

Digitized by Google

pura, e si lascia a sè per una settimana a temperatura ordinaria. L'emina si depone in cristalli che si raccolgono e si disciolgono nell'acido acetico bollente, donde l'acqua pura li fa deporre di nuovo. In ultimo si lavano con acqua in abbondanza. Preyer avverte che seguendo il metodo ora descritto ottenne grande quantità di emina cristallizzata.

L'emina è insolubile nell'acqua fredda e calda, insolubile nell'alcole e nell'etere. Le soluzioni diluite e fredde di carbonato di soda la sciolgono appena; l'alcole che fu digerito con carbonato di potassa, la soluzione acquosa di potassa caustica la sciolgono facilmente. Gli acidi ed i sali alcalini terrosi la riprecipitano dalle dette soluzioni. L'ammoniaca scioglie ugualmente i cristalli, ed esaminando sotto il microscopio l'azione dissolvente di questo alcali, si veggono i cristalli sbiadire a poco a poco (purchè l'ammoniaca sia debole), assottigliarsi, e rimanerne una specie di scheletro scolorito, che esso pure si dilegua dopo un certo tempo. È solubile anche nella glicerina con acido acetico, d'onde ricristallizza in cristalli minutissimi, durante il raffreddamento. L'acido cloridrico concentrato e l'acido acetico cristallizzabile la disciolgono a caldo; aggiungendo acido iodico nella soluzione acetica, si rende libero dell'iodio. L'acido nitrico della densità di 1,2 non la decompone che verso 100°; nell'acido fumante si scioglie con decomposizione, a freddo. L'acido solforico concentrato la scioglie a freddo colorandosi in rosso viola; poscia scaldando ne svolge acido cloridrico. Quando fu sciolta negli alcali caustici o concentrati non può ricristallizzare per l'aggiunta dell'acido acetico con un poco di sale marino; si afferma lo stesso per l'ammoniaca, sebbene ciò non sia, poichè chi scrive ebbe a verificare che quando fu fatta la soluzione ammoniacale e fu scacciata tutta l'ammoniaca, in modo da non formarsi acetato di essa nell'aggiungere l'acido acetico, in allora si ottiene cristallizzata di nuovo. Perciò è da credere che la non formazione dei cristalli di emina dopo il trattamento cogli alcali caustici derivi unicamente dalla formazione di un acetato alcalino, formazione che non si ha qualora si neutralizzi previamente l'alcali con acido cloridrico, indi si ripigli con acido acetico cristallizzabile la materia blandamente disseccata.

Anche l'acido lattico può, a somiglianza dell'acetico, far produrre cristalli di emina. Scaldando sangue defibrinato e secco con acido lattico sciloppo, o il detto sangue sciolto previamente nell'acqua, e portando il calore verso i 100°, la materia colorante si scioglie, e seguitando il calore per certo tempo, indi lasciando raffreddare, si rappiglia in cristalli minutissimi, parte isolati, parte uniti a croce, come quelli che si ottengono coll'acido acetico.

Il cloruro di sodio che si suole aggiungere allorquando si fa cristallizzare l'emina col mezzo dell'acido acetico, giova per la formazione dei cristalli; fanno l'ugual cosa i cloruri di ammonio e di calcio, il fosfato di soda, l'ioduro di potassio e l'acetato di ammoniaca aggiunto dopo l'azione dell'acido acetico e non prima, e similmente i nitrati alcolici, il clorato ed il cromato di potassa, l'ipofosfito ed il solfito di soda, ed anche altri sali, purchè non siano aggiunti in proporzione troppo grande.

Possono aversi anche i cristalli di emina dalla materia colorante sciolta nell'alcole assoluto o nell'etere saturi di gas ammoniaco, nei detti due liquidi, nel cloroformio, e nel solfuro di carbonio a cui fu mescolata una certa quantità di acido acetico cristallizzabile; purchè quando si fa la soluzione nei liquidi ammoniacali non si tratti il residuo della loro evaporazione se non dopo che tutta l'ammoniaca fu dileguata.

La quantità di ferro contenuta dall'emina è variabile da preparazione a preparazione, poichè da 8,37 ad 8,77, e il Rollet ottenne cristalli di emina con 7,29 a 7,34 per 100 del metallo. L'acido solforico concentrato e caldo, nello sciogliere i cristalli di emina, le toglie il ferro, mentre si sviluppa acido cloridrico; si ha un composto colorato, detto *ematina senza ferro* od *ematoporfirina* da Hoppe. La reazione succede nel modo seguente:

$$\underbrace{C^{68}H^{70}Az^{8}Fe^{2}O^{10},2HCl}_{\text{emina}} + 2SH^{2}O^{4} + O^{2}$$

$$\underbrace{C^{68}H^{74}Az^{8}O^{12}}_{\text{ematoporfirina.}} + 2HCl + 2SFeO^{4}.$$

EMINA (CRISTALLI DI) (*come mezzo per iscoprire le macchie di sangue*) (*chim. tox.*). — La materia colorante del sangue, quando è trattata in certa data maniera, forma de' cristalli microscopici, caratteristici, detti cristalli di emina, o cristalli del Teichmann, di cui si giovano i tossicologi per isvelare e determinare con certezza il sangue in quei casi nei quali siano chiamati a dichiarare se certe macchie più o meno brune siano realmente di sangue o di altra materia che ne mostri le apparenze, come la ruggine, e varie tinte rosso-brune di vino, di frutta, di sostanze tintorie, ecc.

La materia colorante del sangue può dare nascimento ai cristalli quando si bagna con acido acetico monidrato e si scalda ad una data temperatura, la quale può essere da 85 a 100°; dapprima vi si discioglie, onde si vede che l'acido (operando con due o tre gocciole sopra lastrina di vetro o portoggetti da microscopio) si colora di rosso, poi, continuando a scaldare, si vede a sbiadire di colore, e ciò perchè la materia colorante si va separando e comincia a cristallizzare. A tal punto, ponendo a raffreddare e osservando col microscopio, si scorge che tutta o quasi tutta si rapprese in cristallini di tinta o rosso-

Google

bruna, o giallo di avana, e coll'aspetto di laminette rombiche od anche ovoidali, come verremo divisando più innanzi.

Ma, prima di descrivere il modo di operare per l'ottenimento più sicuro dei cristalli, premetteremo per quali maniere si debba trattare la sostanza sanguigna, o supposta tale, affine di averne la materia colorante nella condizione la più propizia per indurla a cristallizzare; dacchè nel solo fatto di riuscire ad averla cristallizzata sta la vera e reale importanza del processo per l'uopo del perito chimico.

Le macchie del sangue possono essere su tela stinta o tinta, su cuoio, legno, ferro, acciaio, rame, su pavimento, sul terreno, nella polvere o fango che sia attaccato alle scarpe; possono essere recenti od invecchiate più o meno.

Suppongasi che la macchia sia aderente a pannolino non tinto od altro tessuto, oppure su legno o su pietra; essa mostrerà un colore rosso-bruno, il quale sarà tanto più cupo, quanto più è invecchiata. Se aderente ad un tessuto, si taglierà il pezzetto su cui si trova; se a legno od a pietra, si raschierà diligentemente con temperino. Nel primo caso s'immerge in un poco d'acqua tiepida, contenuta in bicchierino conico, facendo che rimanga verso l'alto del liquido, e si vedrà che a poco a poco la materia colorante andrà sciogliendosi, discendendo coll'aspetto di striscie rosso-brune, le quali si raccoglieranno in uno strato colorito e più denso nel fondo del bicchierino. Con questo si scioglie una parte soltanto della materia colorante, per cui se ne può ritrarre una nuova quantità facendo digerire il pezzetto di tessuto nell'acido acetico, o meglio anche nell'ammoniaca; e questa seconda operazione occorre che si faccia allorquando si tratti di una macchia piccolissima, avente, per es., pochi millimetri di diametro, e che per confricazione fosse smarrita in parte.

Potrebbe anch'essere che la macchia del sangue fosse stata lavata con acqua affine di togliere una delle prove del delitto; in tal caso non tutta la materia colorante può dirsi scomparsa, dacchè ne rimane una tenue quantità unita alla fibrina, che i lavacri acquosi non portano via, e perciò si scorge un'ombra giallognola per l'estensione occupata dalla macchia. Ciò essendo, si può anche estrarne in quantità bastevole da produrre i cristalli, ponendo a digerire in acqua ammoniacale od in acido acetico il pezzetto della tela in cui si hanno le apparenze della macchia.

Allorchè il sangue fu raschiato dal legno, dalla pietra o da altro, si fa cadere nel fondo d'un bicchierino conico in cui sia versata un poco di acqua, tenendo a blanda temperatura da 30 a 35 gradi; la polvere sanguigna, che dapprima galleggia, a poco a poco s'imbeve del liquido, si gonfia e cade al fondo; la materia colorante si va sciogliendo e forma uno strato rosso-bruno nel fondo del liquido stesso.

Il modo con cui la materia colorante si scioglie nell'acqua semplice e il colore che piglia l'acqua stessa sono già un primo indizio che si tratta di sangue, e non deve essere trascurato.

Quando la macchia si riscontra su tessuti tinti, su feltro tinto, come quello di un cappello, su cuoio, conviene sempre adoperare acqua semplice e stillata per tenervi in digestione il pezzetto dell'oggetto su cui è aderente la macchia, affinchè possibilmente si sciolga la sola materia colorante del sangue; ma qualora la macchia fosse di una certa grossezza, per sangue rappreso, tornerebbe meglio che si staccasse raschiando con temperino, affine di separarlo al più possibile dalle fibre o dai peli o dalla superficie colorata.

Nel caso poi che la macchia fosse su ferro od acciaio e mista con ruggine (come suol essere di frequente), sarà opportuno di sciogliere la materia colorante valendosi dell'ammoniaca, e senza confricare. A tal uopo si colloca l'oggetto in situazione conveniente, acciò il tratto occupato dalla macchia resti orizzontale. Indi si copre con gocciole di ammoniaca fatta cadere da una pipetta, e si attende per qualche minuto, cioè fino a tanto che l'ammoniaca sia colorata e la macchia svanita. Si prende l'oggetto, si piega in modo che diventi verticale la parte che stava orizzontale, tenendovi sotto un bicchierino per raccogliere il liquido che cade, e si lava collo stillarvi sopra qualche gocciola d'acqua, che pure si raccoglie nel bicchierino. Quando si osservino le cautele occorrenti, la macchia del sangue rimane disciolta, senza che tragga seco frustoli della ruggine. Ma poniamo che non sia possibile di muovere l'oggetto a piacimento, nè di raccogliere il liquido ammoniacale nella maniera descritta, ciò non ostante si avrà sempre il mezzo di ottenere lo scopo con qualche opportuno avvedimento; per esempio, stendendo sulla macchia listerelle di carta bibula a due o tre doppii, o di pannolino bianco imbevuto di ammoniaca, e che si rinnovano tante volte quante bastino per togliere la macchia, che poi si trasporteranno in bicchierino, si copriranno d'acqua, affinchè la materia colorante, onde si erano imbevute, passi a disciogliersi nell'acqua.

Le macchie sopra rame, ottone e zinco non si potrebbero trattare con ammoniaca liquida, e neppure con acido acetico, perchè si scioglierebbe il velo di ossido di cui i detti metalli sogliono essere coperti, ed anche i metalli stessi sarebbero intaccati. Si agirà adunque piuttosto con acqua semplice, aiutando il distacco della macchia con lieve confricazione; oppure può giovare una soluzione diluitissima di soda caustica, la quale non intacca i metalli nominati quando si tratta di breve tempo, e che, pel caso dello zinco, qualora sciogliesse tracce di ossido, non

Digitized by Google

darebbe impedimento alla formazione dei cristalli.

Se la materia sanguigna fosse caduta su mattoni mal cotti, assorbenti, su terreno argilloso od impastato con polvere, in allora potrebbe tornare malagevole l'estrarnela, poichè, come fu osservato da Fr. Selmi, l'argilla, o sola, o ricca più o meno di carbonato calcare, la ritiene con forza, tanto da non cederla all'acqua nè alla stessa ammoniaca. In detto caso tornerebbe indispensabile di procedere nel modo seguente, conforme fu notato dal detto autore. Si comincia a trattare la terra, o polvere, o mattone pesto con ammoniaca, con che si sciolgono le sostanze umiche, senza tuttavolta gettare il liquido ammoniacale, perchè, svaporandolo, ed esplorandone il residuo secco col metodo generico per la formazione dei cristalli di emina (*vedi più innanzi*), si vegga se mai vi fosse materia del sangue; indi si ribagna con soluzione alquanto diluita di soda caustica, la quale si colorirà di giallognolo, o questo più o meno volgente al bruno, in relazione colla quantità di materia colorante del sangue che sussisteva nel miscuglio terroso. Si feltrerà, si laverà con acqua alcalizzata il residuo insolubile, si neutralizzerà *al preciso* con acido cloridrico e si svaporerà a secchezza. Il residuo della evaporazione si tratterà poscia con acido acetico monidrato, il quale lascierà indisciolta la massima parte del cloruro di sodio formatosi, e, qualora vi sia materia del sangue, la discioglierà compiutamente, tanto da lasciare scolorito il sale indisciolto.

Se i panni, feltri ed altro che si devono immergere nell'acqua la colorassero per le tinte loro proprie, ciò non porterebbe nocumento all'ottenimento dei cristalli caratteristici, dacchè, come fu verificato sperimentalmente più volte, nessuna delle materie coloranti vegetali od animali che si usano in tintura, e che in modo speciale pel loro colore possono dare qualche sembianza di assomigliare al colore del sangue, possiede la proprietà di cristallizzare nelle condizioni in cui si opera pei cristalli di emina, ovvero, qualora, per caso, cristallizzino, ciò avverrebbe con forme ed aspetti diversi, da non potersi pigliare in iscambio dei cristalli suddetti di emina.

Alcuni autori consigliano, per meglio impadronirsi della materia colorante sanguigna, di valersi sempre dell'acido acetico, e ciò può farsi quando si tratta di metalli non attaccabili dall'acido, e di tessuti; ma non tornerebbe nè pel ferro, nè pel rame, nè per lo zinco e l'ottone, nè per la terra, polvere e mattoni, e sono da preferire gli alcali, od ammoniaca o soda, come esponemmo in addietro.

Quando si abbia la materia colorante del sangue staccata dalla superficie cui aderiva, sia per raschiamento, sia per soluzione, rimane da procedere a farla cristallizzare. Basterebbe, se disciolta, ridurla a secco sul portoggetti o lastrina di vetro da microscopio, ponendola a svaporare blandamente, e farvela cadere nel mezzo, se in polvere; bagnarla con due o tre gocciole di acido acetico monidrato; scaldare sulla fiamma di lampada ad alcole perchè l'acido la sciolga; aggiungere due o tre goccie di questo; riscaldare fino a che rimanga nel volume di una gocciola al più; mettere a raffreddare, coprendo con vetrino sottile, e in ultimo sottoporla al microscopio. Basta la tenue quantità di cloruro di sodio esistente nel sangue, e che si discioglie insieme colla materia colorante, perchè l'ematina si converta, col concorso dell'acido acetico, in cloridrato, e però cristallizzi, acquistando la forma e la disposizione dei cristalli che le sono speciali (Teichmann). Ma coll'invecchiare del sangue la sua materia colorante si altera alquanto e non si dimostra più atta a cristallizzare con quella precisione con che si ottiene quando è fresca; onde convenne pensare a cercare i mezzi più opportuni per conseguire l'effetto con sicurezza maggiore.

Hoppe-Seyler insegnò di operare nel modo seguente: si versa in vetro da orologio il liquido acquoso in cui si fece sciogliere la materia colorante, procurando che non vi siano fibre tessili, staccatesi dalla stoffa, e difendendolo dalla polvere atmosferica, e quando l'evaporazione sia a termine, si aggiunge al residuo una piccolissima dose di sale da cucina, un granello, cioè, visibile appena; vi si stillano da 6 a 8 gocciole di acido acetico concentrato, e si mesce con uno specillo di vetro. Fattasi la soluzione, si scalda rapidamente su fiammella di lampada ad alcole, e si lascia raffreddare lentamente su bagno maria, a temperatura blandissima, finchè sia svanito l'odore acetico, indi si osserva col miscoscopio.

Bruke invece consiglia di far bollire entro campanella i pezzetti di stoffa, o la polvere della macchia raschiata, con un poco di acido acetico concentrato; si separa l'acido liquido per decantazione o per feltrazione; se ne fa cadere qualche gocciola in vetrino da orologio, e dopo aggiunta una traccia di cloruro di sodio si pone a svaporare fino a secco, a temperatura variabile da 40 a 80°, esaminando poscia il residuo col microscopio.

Erdmann dimostrò che le diverse operazioni occorrenti a formare i cristalli di emina si possono eseguire su lastrina di vetro piana, quale si usa come portoggetti pel microscopio. Si pone su detta lastrina la polvere sanguigna staccata per raschiamento, o le fibre intrise di sangue, od il residuo secco del liquido con cui furono trattate ad esaurimento le macchie, vi si aggiunge una traccia di sale da cucina, si copre con vetrino sottile, e poi si porta con ispecillo una goccia di acido acetico concentrato vicino ad uno degli orli del vetrino sottile, in modo che l'acido possa introdursi per capillarità tra quello

Digitized by Google

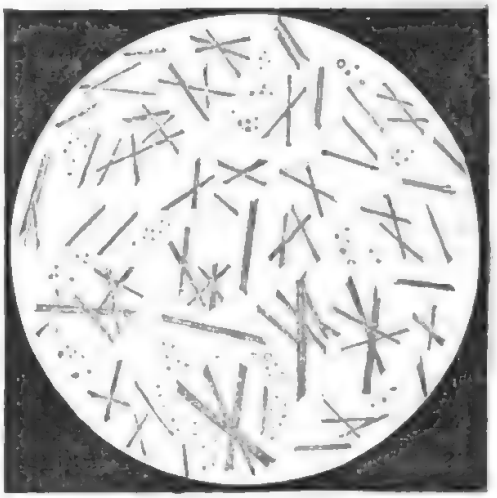
e il portoggetti. Si scalda in allora sulla fiammella di una piccola lampada ad alcole od a gas, in maniera che la sostanza si disciolga, e si fa evaporare tenendo la lastrina di vetro al di sopra della fiamma, in alto, e si osserva di tratto in tratto sotto il microscopio, finchè siano apparsi i cristalli desiderati.

Erdmann avverte che non si deve ridurre a secco il liquido; e caso che i cristalli non si manifestassero nella prima operazione, si continuerà ad operare, introducendo una seconda gocciola dell'acido e mettendo a scaldare di nuovo. Talvolta i cristalli non si formano quando il liquido divenne troppo denso, e l'acido acetico fu evaporato quasi per intero, per cui torna utile di dar tempo all'acido acetico di agire sulla materia del sangue, a temperatura ordinaria, prima di scaldare, acciò abbia il lasso occorrente per rammollirla.

Otto si avvide che la formazione dei cristalli risulta sempre meglio determinata qualora rimanga sul portoggetti qualche frustolo di materia indisciolta, e ciò perchè impedisce che il vetrino sottile gli aderisca troppo strettamente; caso nel quale il liquido si raccoglie verso i lembi ove l'uno s'adagia sull'altro, vi apparisce come un velamento più o meno colorato, ed ivi per l'appunto si producono i cristalli più belli e più distintamente determinati.

Fr. Selmi indicò il seguente modo di operare per l'ottenimento dei cristalli di emina. Si prende un portoggetti o lastrina di vetro, si colloca su cassettina metallica piana, scaldata col vapore di acqua a circa 40°, e nel mezzo vi si fa cadere a gocciola per volta il liquido contenente in soluzione la materia colorante del sangue, sia acquoso, ammoniacale od acetico, non aggiungendo nuova gocciola finchè la precedente non sia evaporata. La quantità delle gocciole evaporate nello stesso punto dev'essere proporzionata al grado di concentrazione della soluzione; per esempio, se il liquido è molto colorato possono bastare una gocciola o due; se appena, ne occorreranno da cinque a sei. Quando il residuo è secco e coll'aspetto di una macchietta circolare, vi si stilla una gocciola di acido acetico concentrato, avendo già inalzata la temperatura del bagno in modo che il termometro segni da 75 a 80° nella stagione temperata, e 100° nell'invernale. Se il portoggetti è già caldo abbastanza, la gocciola dell'acido acetico non si spande all'intorno e rimane in forma lenticolare che svapora con qualche lentezza. Si aiuta lo sciogliersi della materia colla punta di un piccolo specillo di vetro, e l'acido acetico si colora di rosso bruno. Si aggiunge nuova gocciola dell'acido, e si mesce ancora, indi una terza, ma in questo caso facendo uso di acido acetico concentrato contenente la terza parte di cloruro di sodio di quanto può ricevere fino a saturazione. Per lo più giova una quarta gocciola dell'acido, ma di acido solo, e si conosce che l'operazione è al termine dallo scorgere che il liquido divenne quasi scolorito. In allora si spinge l'evaporazione fino al punto che rimanga il volume

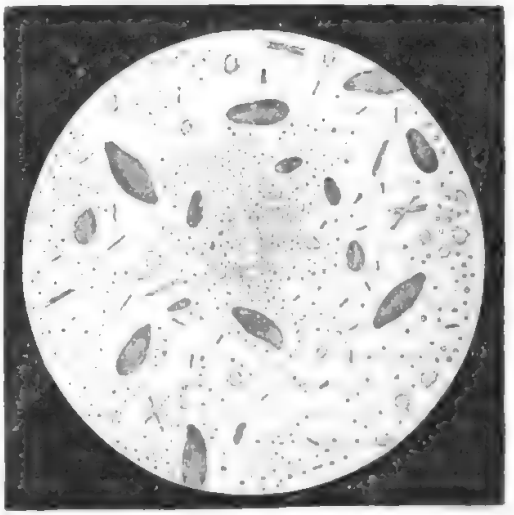
Fig. 187.



di una mezza gocciola, poi si copre con vetrino sottile, e si toglie dal calore, si pone a raffreddare e indi si sottomette al microscopio.

Col sangue fresco, e quando l'operazione fu condotta colle debite cautele, i cristalli si formano regolari, come sono rappresentati dalla fig. 187.

Fig. 188.



Quando il sangue non sia di troppo vecchio tempo forma una moltitudine di cristallini, più o meno sviluppati, di colore giallo d'avana, quali sono rappresentati dalla fig. 188, non sempre però della stessa

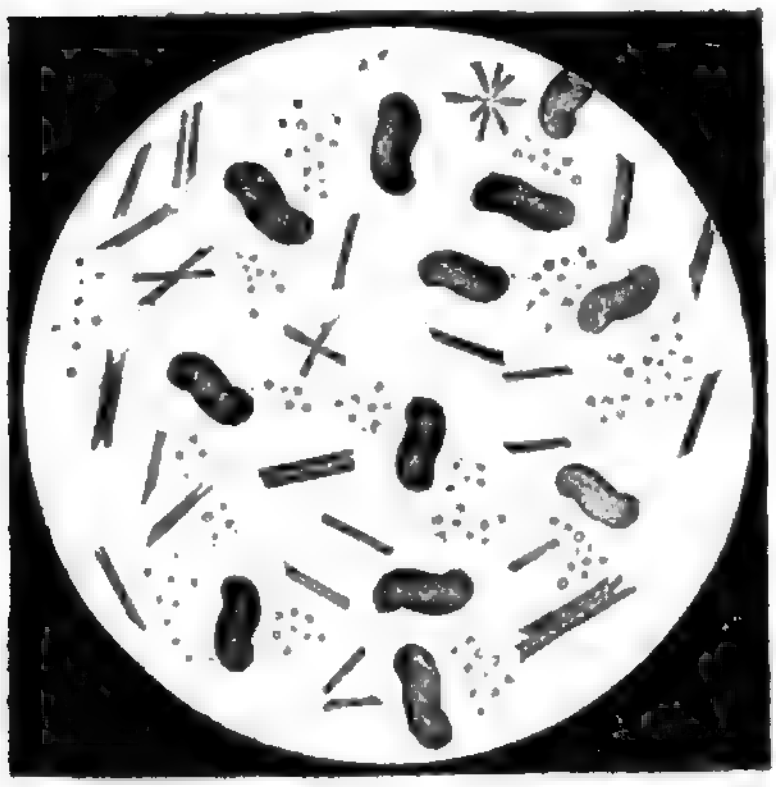
10 / 0 1972

Digitized by Google

e identica forma, essendo talvolta in laminette romboidali lunghe e sottili, altre volte ovoidi, altre volte in rombi cogli angoli smussati, di grandezza diversa, ora belli ed ampii, ed ora molto piccoli. Certe volte sono a doppio rombo, l'uno accostato all'altro in maniera da rappresentare un'S in carattere grasso (fig. 189).

Non si conosce peranco quali sieno le condizioni per le quali i cristalli assumono apparenze diverse di forma e grandezza nelle operazioni che si fanno, poichè collo stesso liquido e l'identica maniera di procedere ora risultano meglio determinati, ed ora meno distintamente. Comunque sia, quando si ottengano o piccoli o grandi, od in laminette lunghe, od in rombi tondeggianti, posseggono tale aspetto e

Fig. 189.



colore da non potersi commettere errore nel riconoscerli, per poco che si abbia pratica nell'averli osservati precedenti volte. Parecchi di essi si trovano sovrapposti a modo di croce più o meno stretta da una delle parti e talvolta anche a stelletta.

In quei casi in cui la materia colorante fosse in quantità sommamente tenue, essi sogliono trovarsi uniti in qualche punto del liquido fra i due vetri, per cui è indispensabile che si osservi lo spazio conterminato dal vetrino sottile per tutta quanta la sua estensione, facendolo scorrere a poco a poco sotto la lente; per lo più si riscontrano verso i lembi ed a qualche angolo. In allora, trovato il punto, si deve segnare con due lineette fatte con inchiostro, acciò si possano facilmente ritrovare nei casi in cui si vogliano riosservare. Col sangue invecchiato i cristalli appariscono meno regolari, meno ampii e frammentati. Nondimeno sono discernibili sì per la tendenza alla forma romboidale di quelli non bene sviluppati, sì perchè se ne scorge sempre qualcuno avente la sua forma perfetta ed anche taluno disposto in croce.

Il sangue putrefatto li può fornire eziandio, purchè la putrefazione non sia proceduta ad un grado estremo. Anche in questo caso i cristalli non sono troppo bene determinati, quantunque riconoscibili a sufficienza.

Fr. Selmi avvertì che quando si sovrabbonda nell'aggiunta del cloruro di sodio la materia sanguigna può anche non cristallizzare, onde la necessità di usare questo sale molto parcamente; che non basta un microscopio di 300 a 450 diametri per discernere chiaramente i cristalli in tutti i casi, dacchè alle volte sono piccolissimi, e però abbisognarne uno di 650 diametri; che è sempre prudenza per l'operatore, avanti di accingersi all'esame di una macchia, di eseguire qualche esperienza in bianco con materia colorante del sangue, affine di riacquistare la pratica per condurre debitamente l'operazione.

A meglio certificarsi che i cristalli formati sieno veramente di emina, si potrà bagnarli con un poco di alcole, nel quale sono insolubili, indi con un poco di soda liquida, o meglio di ammoniaca, perchè dopo fattala svanire si può di nuovo riottenere i cristalli agendo coll'acido acetico.

Krauss affermò che i sangui dei diversi animali, trattati nel modo descritto, forniscono cristalli di forma diversa per ciascun animale; ma il Blondlot avendo ristudiato l'argomento, non trovò che l'asserzione del Krauss fosse secondo il vero. Trattandosi d'un argomento importantissimo, che darebbe mezzo ai chimici di rispondere al quesito dei tribunali, se una data macchia di sangue derivi dall'uomo o da qualche animale, Fr. Selmi riprese un tale studio ed investigò in molte guise, sia mutando l'acido, e in cambio dell'acetico valendosi del lattico, sia mutando il sale, e invece del cloruro di sodio adoperando altri cloruri alcalini, solfati, nitrati, solfiti, fosfati, ipofosfiti alcalini e metallici, non che cloruri e ioduri solubili, acido iodico, acidi organici e inorganici, o giovandosi come eccipiente della glicerina; ma non riuscì giammai a riscontrare tali differenze di forma o di proprietà chimiche dei cristalli, tra quelli forniti dai sangui differenti, da poter stabilire un criterio sicuro e preciso d'onde discernere un sangue dall'altro.

Adolfo Newmann pubblicò nel 1869 un opuscolo con molte figure (*Die Erkennung des Blutes bei Gesichtlichen Untersuchungen*, Lipsia), ove affermò che i diversi sangui si possono disaminare, mediante l'azione dell'acido acetico, non per via dei cristalli di emina a cui danno nascimento, ma per le forme svariate e ben distinte secondo le quali si agglomera o distribuisce la materia colorante; forme visibili con microscopio di 300 diametri. Nella parte descrit-

Digitized by Google

tiva del processo è sobrio oltre ad ogni credere, e si restringe ad avvertire: che le macchie di sangue devono essere lavate con molt'acqua; l'estratto acquoso dev'essere mescolato con una gocciola di acido acetico ed evaporato in vetro piatto su lampada ad alcole fino a che il liquido comincia a solidificarsi in forma sferica, e che deve farsi raffreddare rapidamente, indi sottoporre al microscopio. Non ispiegandosi più chiaramente, non avendo i tossicologi accolte le asserzioni del Newmann, è da credere o che sia caduto in abbagli (cosa non difficile in tale argomento), o che abbia voluto tenere segreto il metodo di operare, impedendo che si possa ristudiare e verificare.

EMIPINICO ACIDO, $C^{10}H^{10}O^6$ (a 100°) (*chim. gen.*). — È un prodotto della ossidazione dell'acido oppianico, per la fissazione di un atomo di ossigeno:

$$\underbrace{C^{10}H^{10}O^5}_{\text{ac. oppianico}} + O = \underbrace{C^{10}H^{10}O^6}_{\text{ac. emipinico.}}$$

Woehler lo preparò scaldando acido oppianico con ossido pulce nell'acqua fino a bollitura, e indi versandovi a goccie a goccie dell'acido solforico fino a che incominciano a svilupparsi bolle di anidride carbonica. A tal punto si lascia raffreddare un poco il liquido, e si aggiunge altro acido solforico, quanto basta per la precipitazione totale del piombo combinatosi; si feltra e si svapora. Certe volte si depongono cristalli di acido oppianico sul primo, ma è facile separarli dall'acido emipinico per via di cristallizzazione, essendo questo più solubile.

Si forma eziandio, come fu osservato da Blyth, o dall'acido oppianico fatto bollire col bicloruro di platino, o dalla narcotina ossidata con un misto di acido solforico e di perossido di manganese.

Anderson lo riscontrò nelle acque madri della narcotina trattata coll'acido nitrico diluito, o d'onde furono separati l'azoturo di oppianile, la cotarnina, l'idruro di oppianile e l'acido oppianico. Se aggiungesi acetato di piombo, le acque madri forniscono un precipitato di emipinato di piombo, che poi si scompone coll'acido solfidrico.

Matthiessen e Forster l'ottennero nel modo seguente: si mesce acido oppianico con una quantità notevole di potassa caustica in soluzione; si svapora il liquido quasi a secco, e si scioglie il residuo (formato di meconina e di emipinato di potassa) in proporzione discreta di acqua calda, aggiungendovi poi acido cloridrico fino ad acidità, onde la meconina si separa in forma oleosa e precipita colla maggior parte dell'acido emipinico. Si decanta la porzione liquida, quando sia fredda, dalla posatura di meconina e di acido emipinico, e si concentra in ristretto acciò si deponga buona parte del cloruro di potassio, che si lava con alcole, mescendo poi i lavacri alcolici all'acqua madre decantata dal cloruro di potassio, onde un'altra quantità di cloruro di potassio è indotta a precipitare. Si feltra, si svapora in bagno maria quasi a secco, e si ripiglia il residuo con nuovo alcole affine di separarne tutto il cloruro di potassio; si feltra ancora o si svapora. Si unisce il prodotto di tali operazioni col precipitato primitivo di meconina e di acido emipinico e si sciolgono nell'acqua bollente, rendendo lievemente alcalino il liquido con ammoniaca; quasi tutta la meconina si depone cristallizzata durante il raffreddamento, mentre l'acido emipinico rimane disciolto in istato di emipinato di ammoniaca, con una tenue proporzione di meconina. Affine di purificare l'acido compiutamente, si tratta il liquido con acetato di piombo, si lava con acqua il precipitato, e poi si scompone con acido solfidrico nell'acqua.

È un processo da preferire a quello dell'ossidazione, perchè difficilmente si può cogliere il giusto punto in cui tutto l'acido oppianico sia trasformato, e si corre il rischio di decomporre anche l'acido emipinico.

La conversione dell'acido oppianico in meconina ed acido emipinico, per opera della potassa, si compie a seconda dell'equazione:

$$\underbrace{2C^{10}H^{10}O^5}_{\text{ac. oppianico}} = \underbrace{C^{10}H^{10}O^4}_{\text{meconina}} + \underbrace{C^{10}H^{10}O^6}_{\text{ac. emipinico.}}$$

L'acido emipinico cristallizza in lunghi prismi romboidali obliqui, incolori e trasparenti, con 2 molecole di acqua che perdono a 100°. Stando all'aria sfioriscono. Matthiessen e Forster osservarono che può cristallizzare in forme differenti, conforme alla quantità di acqua di cristallizzazione contenutavi. Quando si depone dalla soluzione acquosa per lenta evaporazione, contiene $^1/_2H^2O$; da una soluzione soprassatura contiene H^2O; per raffreddamento, $2\ ^1/_2\ H^2O$.

Ha sapore un tantino acido ed astringente; è poco solubile nell'acqua fredda, meglio nella calda, facilmente nell'alcole e nell'etere. Seccato a 100° e perciò reso anidro, poscia scaldato più in alto, si fonde a 180°, e nel raffreddare si rassoda in massa cristallina. Scaldato fra due vetrini da orologio, si sublima in lamine brillanti. Scaldato al di là di 245° si decompone. Sciolto nell'acido solforico concentrato, a saturazione, ne cristallizza per raffreddamento. La soluzione solforica fredda non è precipitata dall'acqua.

Qualora si scaldi con acido solforico e perossido di manganese si scompone per intero in acqua ed in acido carbonico. Distillato coll'acido iodidrico concentrato si divide in acido carbonico, ioduro di metile ed acido ipogallico $C^6H^2O^4$:

$$\underbrace{C^{10}H^{10}O^6}_{\text{ac. emipinico}} + 2HI = \underbrace{C^7H^6O^4}_{\text{ac. ipogallico}} + CO^2 + \underbrace{2CH^3I}_{\text{ioduro di metile.}}$$

Digitized by Google

Tenuto entro cannelli chiusi a lampada, in bagno di 110°, con insieme due o tre volte il peso di acido cloridrico concentrato, od anche entro pallone munito di condensatore in guisa che la parte volatile ricada nel recipiente, e con annesso un apparecchio di sviluppo del gas cloridrico, si sdoppia meno profondamente, non perde che CH^3, e produce dell'*acido metilipogallico* $C^8H^8O^4$, conforme all'equazione

$$\underbrace{C^{10}H^{10}O^6}_{\text{acido emipinico}} + HCl = \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{acido metilipogallico}} + CO^2 + \underbrace{CH^3Cl}_{\text{cloruro di metile.}}$$

Se poi facciasi agire più a lungo l'acido cloridrico nelle acque madri del primo prodotto, se ne ritrae dell'acido ipogallico. L'acido emipinico non colora il percloruro di ferro e precipita in bianco il nitrato d'argento; bollendo il precipitato annerisce.

Emipinati. — L'acido emipinico è bibasico, e differisce dall'acido oppianico in ciò, che fornisce sali insolubili di piombo, argento e ferro, mentre sono solubili gli oppianati corrispondenti.

Emipinati di potassa. — Si hanno un sale acido ed un sale neutro. L'emipinato monopotassico

$$2(C^{10}H^9KO^6)+5H^2O$$

è in grosse tavole esagonali, che perdono a 100° l'acqua combinata; solubilissimo nell'acqua e nell'alcole, insolubile nell'etere. L'emipinato bipotassico $C^{10}H^8K^2O^6$ è solubilissimo, e difficilmente cristallizza.

Emipinato di barita. — Quando si satura con acqua di barita una soluzione di acido emipinico, o si fa mescolanza di soluzioni di emipinato di ammoniaca e di cloruro di bario, il liquido rimane chiaro per lungo tempo se lasciato a sè; ma qualora si scalda per poco depone piccoli cristallini splendenti di emipinato di barita, che empiono il liquido purchè la soluzione non sia molto diluita. Lasciando il liquido a raffreddare, il precipitato si ridiscioglie per intero; se non che, trascorse alcune ore, o tutto al più due o tre giorni, il sale si depone di nuovo, e questa volta in ciuffi setacei formati di aghetti. Scaldando ancora, i ciuffetti scompaiono ridisciogliendosi, e ricompaiono i cristalli tabulari. Tale reazione giova per riconoscere tenui quantità di acido emipinico (Matthiessen e Forster).

Emipinato ferrico. — Precipitato insolubile di un giallo di arancio delicato (Blyth).

Emipinato piombico. — Precipitato bianco, insolubile nell'acqua, solubile in soluzione acquosa di acetato di piombo, d'onde si separa in noduli cristallini.

Emipinato d'argento, $C^{10}H^8Ag^2O^6$. — Precipitato bianco, insolubile nell'acqua.

Acido etile-emipinico od *emipinato di etile*, $2(C^{10}H^9[C^2H^5]O^6)+3H^2O$. — Fu preparato per la prima volta da Anderson. Si ottiene facendo gorgogliare del gas acido cloridrico secco in soluzione di acido emipinico fatta nell'alcole assoluto. Cristallizza in aghetti uniti a ciuffi, e che in massa hanno l'aspetto pultaceo, poco solubili nell'acqua fredda, più solubili nella bollente, e di reazione acidissima. Seccati a 100° perdono l'acqua di cristallizzazione. Bolliti con potassa caustica, rigenerano l'alcole.

Contenendo l'emipinato etilico un atomo d'idrogeno basico, può fungere le funzioni di acido; e di fatto si conosce l'*etilo-emipinato di barita*,

$$(C^{10}H^8[C^2H^5]O^6)^2,\overset{\cdot\cdot}{Ba},$$

sale cristallizzabile e di facile alterabilità.

EMMENAGOGHI (*farm.*). — Medicamenti che hanno un effetto speciale sull'utero, provocano la mestruazione e parecchi producono perfino l'aborto: in generale sono stimolanti. Fra i più efficaci vi è la segala cornuta e l'ergotina che si estrae da essa; sono di virtù più blanda l'assenzio, l'aloe, l'apiolo, l'aristolochia, l'artemisia, la salvia, lo zafferano, ecc.

Agiscono come emmenagoghi indiretti le specie amare, i composti iodici e i sali di ferro e di manganese.

EMMONITE (*chim. miner.*). — Varietà di carbonato di stronziana (stronzianite), contenente una proporzione notevole di carbonato di calce. Un'analisi di Thompson dà infatti, per cento parti circa, 82,69 di carbonato di stronziana, 12,50 di carbonato di calce, il resto essendo costituito da perossido di ferro e da tracce di minerale zeolitico.

EMODINA, $C^{40}H^{30}O^{13}$ (*chim. gen.*). — Principio cristallizzabile che fu estratto dalla radice di rabarbaro, e scopertovi da Warren De la Rue ed Ugo Müller.

Quando, seguendo il processo di Warren De la Rue, fu estratto l'acido crisofanico dalla radice di rabarbaro, valendosi della benzina (vedi in questo volume, a pag. 198), e si fa ridisciogliere nella benzina calda, ne rimane una sostanza di color giallo rosso che è l'emodina, di cui si depone altra quantità dal liquido mentre si raffredda. Si purifica facendola cristallizzare dall'acido acetico cristallizzabile, e poscia dall'alcole bollente.

Così preparata, cristallizza in lunghi prismi monoclinici, uniti a gruppi concentrici, fragili e di un rosso arancio scuro. Si fonde a circa 250°, e nel tempo stesso ne sublima una tenue quantità d'indecomposta. Somiglia all'acido, da cui differisce tuttavolta per la niuna solubilità nella benzina, e la maggiore nell'alcole, acido acetico cristallizzabile ed alcole amilico. Cogli alcali caustici si comporta come fa l'acido crisofanico.

EMOGLOBINA (*chim. gen.*). — Porta anche i nomi di *ematoglobulina*, di *emoglobulina*, di *ematocristallina* e di *globuli rossi del sangue*.

Quantunque per prepararla occorrano processi alquanto complicati, tuttavolta è credibile che non

Digitized by Google

differisca dalla materia colorante dei globuli sanguigni, dacchè non si riscontra differenza nelle proprietà ottiche tra l'una e l'altra.

Berzelius primamente si avvide delle differenze essenziali che sussistono tra la materia colorante dei globuli rossi e quella che si ritrae dal sangue alterato adoperandovi gli acidi, e diede il nome di *ematina* a quella del sangue alterato e di *ematoglobulina* a quella dei globuli rossi.

Liebig fece la prima osservazione microscopica esatta dei cristalli del sangue nel 1849; Funken nel 1851 pubblicò la descrizione dei medesimi, osservati nel sangue della vena splenica e riprodotti a piacere con processi diversi; Kunde dimostrò che la loro formazione non appartiene unicamente al sangue della detta vena, poichè li ottenne da quello delle vene diverse e da un numero copioso di animali, notando che i cristalli dello scoiattolo appaiono in tavole a sei faccie, mentre quelli del porcellino d'India sono tetraedri; inoltre osservò che non tutti i sangui li forniscono colla medesima agevolezza.

Lehmann li ebbe in copia, mentre in precedenza si erano conseguiti unicamente per le osservazioni microscopiche; se non che egli suppose erroneamente che risultassero da un principio albuminoide particolare, imbrattato di materia colorante, e diresse le sue indagini ad averli incolori. In ultimo Hoppe-Seyler nel 1862, studiandoli attivamente ed esaminandone le striscie di assorbimento, verificò non essere un miscuglio di ematina e di materia albuminoide, ma realmente la sostanza colorante dei globuli rossi, e le impose il nome di *emoglobina*.

Per prepararla è d'uopo che i globuli siano separati dal siero per quanto è possibile, al quale oggetto si batte il sangue fresco per 10 minuti con una penna d'oca od un osso di balena; si feltra per pannolino, si unisce con 10 volumi di una soluzione di sale marino formata in precedenza con 9 volumi di acqua distillata ed 1 volume di soluzione satura del detto sale. Si lascia in quiete a temperatura di 0° in recipienti da precipitazione, si decanta il liquido da cui si deposero i globuli, si ripete una seconda volta l'operazione, e quando occorre anche una terza. Valendosi del sangue di cavallo, l'acqua della prima operazione può essere senza sale, poichè i globuli si depongono in allora più presto e più compiutamente. Coi sangui di cane, porcellino d'India, scoiattolo e sorcio il processo riesce egregiamente; cogli altri sangui la cristallizzazione torna più difficile.

Purificati i globetti come fu esposto, si distemprano in un poco d'acqua, si aggiunge dell'etere in esuberanza e si dibatte; la cristallizzazione succede in breve tempo, tanto meglio quanto più il liquido fu raffreddato verso lo zero. Per ottenere l'intento si feltra rapidamente la soluzione eterizzata e raffreddata nel ghiaccio in fusione, le si aggiunge un quarto di volume di alcole, raffreddato pure a zero, e si lascia in quiete il liquido per più giorni a temperatura di —5° a —10°.

Valendosi dei sangui di sorcio, di scoiattolo, di porcellino d'India e di cane, la loro formazione è tanto sollecita, dopo il dibattimento coll'etere, che, volendo feltrare il liquido, una porzione dei cristalli rimane sul feltro. Allorchè la loro formazione sia avvenuta colla detta sollecitudine, si devono ridisciogliere nell'acqua, scaldare a bagno maria a 40°, e dopo che sono sciolti feltrare rapidamente, raffreddare a 0°, aggiungervi $^1/_4$ di volume d'alcole freddissimo e lasciare il liquido in quiete a bassa temperatura acciò cristallizzi.

Ad avere pura l'emoglobina è necessario che si ridisciolga e si ricristallizzi più volte.

Volendola preparare sollecitamente ed in istato impuro, si prende il sangue di un cane o di un porcellino d'India, se ne separa la fibrina, si diluisce con un volume di acqua e si aggiunge dell'alcole di 80° nella proporzione di $^1/_4$ del volume acquoso. Si lascia in quiete per 24 ore ad un grado al dissotto di zero, e i cristalli si depongono. Si raccolgono su feltro, si spremono per schizzarne fuori il liquido che li imbeve, si sciolgono nell'acqua a 30° e vi si aggiunge $^1/_4$ di volume di alcole, mettendo a cristallizzare in ambiente raffreddato al dissotto di zero.

Il sangue di certe specie di animali, come sono gli uccelli, non fornisce l'emoglobina cristallizzata, che perciò si depone in *massa amorfa*. A quest'effetto si prende il sangue sfibrinato di un'oca, o meglio ancora i globetti preparati come fu descritto, e si agitano con acqua ed etere affine di sciogliere. Anche il sangue di piccione e di anitra fa come quello d'oca. Decantato l'etere, si versa acetato di piombo nella soluzione acquosa rossa, fino a che avvenga precipitato, e si feltra rapidamente, togliendo nel liquido l'eccedenza del piombo col mezzo del carbonato di potassa. Si tiene il liquido feltrato a temperatura del ghiaccio fondente, aggiungendovi carbonato di potassa in polvere, fino a che si formino fiocchi rossi; si feltra a 0° e si lava con soluzione satura e fredda di carbonato di potassa, spremendo in ultimo il residuo fra carta bibula fredda.

La preparazione dell'emoglobina dev'essere fatta nella stagione invernale, e possibilmente quando prevalgono freddi rigorosi, poichè nella state la materia si altera subito e non si riesce che a pochissimo di prodotto. La loro disseccazione dev'essere fatta ugualmente al dissotto di 0°, poichè al dissopra rimangono coll'aspetto di una massa di colore fosco, già alterata, mentre i cristalli seccati a temperatura conveniente posseggono l'apparenza di una polvere fina di colore cinabrino chiaro.

Fino ad ora non si ottenne l'emoglobina cristal-

lizzata che in cristalli minutissimi, tali da non essere commensurabili col goniometro. Per riconoscerne la forma si adoperò il microscopio e l'azione della luce polarizzata. Stando a Rollett e Land, quelli del sangue di scoiattolo appartengono al sistema esagonale, quelli del sangue del porcellino d'India, del sangue umano, dei sangui di cane e coniglio derivano dal sistema rombico. I cristalli del porcellino d'India o sono tetraedri, le cui sommità appaiono troncate dalle faccie di un tetraedro inverso, ovvero talvolta hanno una faccia che tronca i due spigoli opposti. Le tavole esagonali del sangue di scoiattolo, collocate fra due prismi di niccolo incrociati, rimangono oscure, comunque sia l'azimut di orientazione, d'onde è palese che l'asse ottico è normale alle faccie esagonali.

I cristalli d'emoglobina seccati a 0° hanno la densità di 1,2 a 1,3: la loro solubilità è differente secondo la specie dell'animale d'onde derivano. Nell'acqua, per avere una soluzione di uguale intensità di colore, occorrono: 16,82 di emoglobina del cane, 16,41 di emoglobina dell'oca e 17,03 di emoglobina del porcellino d'India.

È insolubile nell'etere, nelle essenze, negli olii fissi, nel cloroformio, nel creosoto, nel solfuro di carbonio, nell'alcole assoluto; è alquanto solubile nell'alcole diluito. Si scioglie nella glicerina, nelle soluzioni d'albumina, nelle soluzioni alcaline, in cui si altera a termine di qualche giorno. Le soluzioni acide la decompongono senza discioglierla.

L'emoglobina possiede reazione lievemente acida. Libera, o contenuta eziandio nei globuli, decompone le soluzioni dei carbonati alcalini, sprigionandone acido carbonico; Mazunz opina che tali proprietà, derivanti da potere acido, non le svolga se non quando incomincia a decomporsi.

Seccata a 0° può essere scaldata fino a 100° senza soffrirne alterazione, ma basta una traccia di acqua perchè rimanga distrutta rapidamente a temperatura ordinaria, e quasi all'istante a 100°. In soluzione diluita, scaldata per alcuni minuti da 70-80° e in contatto dell'aria, si converte in ematina e in materia albuminoide.

L'alcole la precipita dalle soluzioni acquose coll'aspetto di un precipitato roseo-chiaro; indi a poco a poco il precipitato diventa bruno; più rapidamente scaldando; e l'imbrunire è contrassegno del suo sdoppiare in ematina e materie albuminoidi.

Il carbonato di potassa a temperatura di 0° la precipita senza decomporla. Gli alcali, gli acidi (perfino i più deboli, come l'acido carbonico), l'acetato di piombo la trasformano in brevi momenti senza precipitarla. Il solfato di ferro, il solfato di rame, il bicloruro di mercurio, il nitrato d'argento in sul principio non paiono alterarla; se non che, trascorso qualche tempo e in contatto dell'aria, la decompongono in ematina ed in materia albuminoide, dando origine in allora a precipitati metallici, somiglianti a quelli che forma l'albumina coi detti sali.

L'emoglobina sciolta e fatta bollire, trattata coll'alcole debole, cogli acidi e cogli alcali diluiti, si sdoppia in varii prodotti, tra cui alcuni acidi volatili appartenenti alla serie grassa, quali il formico ed il butirrico; in sostanze albuminoidi, qual è la globulina, ed in ematina. La putrefazione produce una decomposizione somigliante.

Fu analizzata da Lehmann, Schmidt ed Hoppe-Seyler, come dal quadro seguente:

Emoglobina	C	H	Az	O	S	Fe	Ph^2O^5	Acqua di crist. dopo seccata nel vuoto
Lehmann, del cane	55,28	7,11	17,33	19,98	0,30	»	»	»
Schmidt, del cane.	55,64	7,11	16,19	21,02	0,66	0,43	0,91	»
Hoppe-Seyler del cane . . .	53,45	7,32	16,17	21,84	0,39	0,43	»	da 3 a 4 p. 100
Hoppe-Seyler dell'oca. . . .	54,26	7,10	16,21	20,69	0,54	0,43	0,77	7
Hoppe-Seyler del porcellino d'India. . .	54,12	7,36	16,78	20,68	0,58	0,48	»	6
Hoppe-Seyler dello scoiattolo	54,09	7,39	16,09	21,44	0,40	0,50	»	9,4

Il Lehmann avrebbe trovato che i cristalli del porcellino d'India contengono in media 1,01 per 100 di ceneri, nelle quali trovò 18 per 100 di ossido di ferro e 0,5 per 100 di zolfo.

Dalle analisi riferite appaiono differenze notevoli di composizione, differenze le quali sono in rapporto colla forma cristallina e la solubilità, e che appaiono più notevoli per l'acqua di cristallizzazione. È poi da notare che l'emoglobina del sangue d'oca contiene dell'acido fosforico, quella del sangue del porcellino d'India è più ricca di azoto, e che tanto il solfo quanto il ferro sono elementi costanti della sua composizione. Il Kühne non ne avrebbe però riscontrato nel sangue di cavallo. Quanto all'acido fosforico trovato da Schmidt nel sangue di cane, si tiene come eterogeneo, cioè derivante da una purificazione imperfetta dell'emoglobina.

L'emoglobina contiene costantemente una certa

Digitized by Google

quantità di ossigeno che le è combinata con deboli legami, come nel sangue di cavallo. È noto che il sangue quando è dibattuto coll'ossigeno ne assorbe una porzione, la quale è superiore al coefficiente di solubilità del detto gas, e tale facoltà assorbente appartiene ai globuli soltanto e non al siero, ed anzi all'emoglobina che lo fissa in modo instabile, tanto che può esserne separato per mezzo del vuoto. Hoppe-Seyler trovò in un caso che i cristalli di emoglobina assorbirono 41,23 c. c. di ossigeno ad 1 m. di pressione, a temperatura di 0° e per 100 parti della sostanza secca.

Dybkowsky vide che 100 gr. di sangue difibrinato di un cane, donde si estrassero gr. 13,79 di emoglobina, assorbirono 16,8 c. c. di ossigeno, il che corrisponde a 119 c. c. per 100 grammi della sostanza.

Preyer propose per l'emoglobina la formola seguente in equivalenti:

$$C^{1200}H^{960}Az^{154}Fe^{2}S^{6}O^{354}.$$

Il sangue di tutti i vertebrati contiene l'emoglobina; quello degli invertebrati solo per qualche specie, ma in questi non è fissata sulle ematie, e riscontrasi sciolta nel plasma sanguigno, come, ad esempio, nel sangue dei lombrichi e di un certo numero d'anellidi. Lankester la osservò principalmente negli animali che vivono nei pantani fetidi, in cui l'acqua è quasi priva di ossigeno, e contiene acido carbonico in eccesso e idrogeno solforato, ed opina che si valgano della loro emoglobina per immagazzinare l'ossigeno necessario alla loro esistenza.

Azione dell'emoglobina sulla luce. — Allorquando si infrappone un intermezzo di grossezza conveniente di emoglobina in soluzione concentrata tra la luce solare e la fessura di un apparecchio spettrale, succede l'assorbimento di tutti i colori dello spettro, ad eccezione del rosso estremo. Quando si diluisce il liquido progressivamente, si vede che si va schiarendo rapidamente la parte dello spettro compresa fra le righe C e D, fino alla parte vicina dell'ultimo quarto di questo spazio, prossima alla riga D, la quale rimane oscura, quand'anche diluendo sempre più si renda manifesta la luce verde tra B ed F. A questo punto lo spettro rimane diviso in due parti da una striscia oscura, manchevole di contorni ben precisi; diluendo la soluzione di più ancora, la striscia oscura si divide in due striscie per l'infrapposizione di un tratto luminoso. La larghezza delle due nuove striscie è disuguale; quella che avvicina D è più oscura e più stretta che l'altra che si trova dal lato di E. Tali apparenze ottiche si osservano nel sangue vivo ed in circolazione, nel sangue estratto dalla vena e nei cristalli di emoglobina umidi ancora, distesi fra due vetri, e nelle soluzioni acquose della sostanza. Per ottenerle dal sangue circolante si può intrapporre tra il raggio luminoso e la fessura dell'apparecchio o l'orecchio di un uomo, e due dita accostate insieme, purchè la luce si incontri in un vaso sanguigno di una grossezza sufficiente che debba attraversare. L'identità dei fenomeni spettrali tra la materia colorante del sangue vivo e l'emoglobina fanno prova che da essa deriva il rosso dei globuli sanguigni e che nell'estrarla non soggiace a decomposizione.

Il fenomeno è delicatissimo, e dà modo di riconoscere $^1/_{10}$ di milligr. di emoglobina sciolto in 5 c. c. d'acqua ed in istrato della grossezza di 10 centim.

Si era creduto fino ad ora che la sola emoglobina producesse lo spettro accennato; ma il professore Campana osservando nello spettroscopio varie materie coloranti, si accertò che la soluzione ammoniacale di carmino produce i medesimi effetti e non potrebbe essere distinta col mezzo delle ricerche spettrali. I caratteri ottici, dei quali abbiamo discorso, appartengono alla combinazione instabile dell'emoglobina e dell'ossigeno, ossia all'ossiemoglobina di Hoppe-Seyler (*vedi più innanzi*); mutano poi considerevolmente allorchè l'ossigeno assorbito le venga tolto col mezzo dei riduttori, od allorquando la sostanza sia sottoposta a tutti gli agenti chimici che la rendono modificata. Ma in quanto ad essa, allorchè non soggiacque ad alterazione, comunque il sangue da cui deriva, comunque le differenze delle forme cristalline, della facilità di cristallizzare e della diversa solubilità, essa tuttavolta possiede le medesime striscie di assorbimento. Nondimeno sembra che vi sia qualche diversità nella forza intensiva del colore, tra sangue e sangue, poichè si ottengono i numeri seguenti:

Sangue d'oca	1,641
» di cane	1,682
» di porcellino d'India . . .	1,703

Le differenze notate oltrepassano i limiti degli errori possibili, per cui, tenendo calcolo della diversa forza colorante, delle diverse proprietà e composizioni, si può conchiudere che si hanno diverse emoglobine.

Per influenza degli acidi e degli alcali, la materia colorante del sangue non fornisce uno spettro uguale a quello dell'emoglobina, e le striscie di assorbimento della luce non differiscono da quelle dell'ematina in soluzione acida ed alcalina, che è quanto dire, in soluzione acida produce una striscia oscura sulla riga C e talvolta due presso alla riga E e sulla metà sinistra dello spazio bF, con altre due presso la riga D; in soluzione alcalina, una striscia larga e diffusa, che occupa per la maggior parte lo spazio CD e oltrepassa a sinistra la striscia D.

Emoglobina ridotta, o materia colorante del sangue veneso. — L'emoglobina, come vedemmo, as-

by Google

sorbe e fissa l'ossigeno per aderenza chimica, tanto da non poterlo separare del tutto se non con somma difficoltà, per cui l'Hoppe-Seyler le diede il nome di *ossiemoglobina*. Si può tuttavolta disossigenare valendosi di certi agenti riduttori alcalini o neutri, quali lo zinco, il ferro, il protossido di ferro, quello di rame, quello di stagno e il solfidrato d'ammoniaca; in allora muta di colore che diventa più cupo. Il sangue vivente nel passaggio attraverso i vasi capillari del polmone acquista il colore che è speciale al sangue delle arterie; uscendo dai capillari generali possiede il colore più cupo che è proprio del sangue venoso. È un mutamento che deriva da una modificazione non bene determinata ancora della materia colorante, non diversa da quella cui soggiace l'emoglobina per opera degli agenti riduttori. La stessa mutazione si vede dopo la morte, e durante la putrefazione del sangue arteriale; ma agitando il sangue così imbrunito in contatto dell'aria, o le soluzioni dei cristalli di emoglobina, la tinta torna a schiarirsi, perchè probabilmente succede la formazione dell'ossiemoglobina. È indeciso se il cangiamento di colore che abbiamo notato derivi da un semplice assorbimento dell'ossigeno, o vi concorra anche quello di una certa quantità di acqua; le indagini di Hoppe-Seyler farebbero propendere per la seconda opinione.

La preparazione dell'emoglobina ridotta torna difficilissima qualora si voglia in istato puro. Si può col mezzo del vuoto togliere gran parte dell'ossigeno aderente dall'emoglobina, ma non si toglie tutto. Per riuscirvi converrebbe aggiungere l'azione del calore, ma in tal caso l'emoglobina è alterata. Fu provato di scacciare i gas valendosi di una corrente d'idrogeno, ma non vi si riesce che malagevolmente, poichè o la temperatura è troppo bassa e in allora tutto l'ossigeno non rimane espulso se non valendosi di una corrente di gas prolungata per lunghissimo tempo. Se la temperatura si tenga più elevata si deve temere un'alterazione nella sostanza. Hoppe-Seyler preferisce una corrente di gas acido carbonico, con cui sarebbe riuscito ad espellere l'ossigeno per intero. Kühne operando sull'emoglobina di un cane ne avrebbe ottenuto un prodotto cristallizzato; Hoppe-Seyler non riuscì mai ad averla che in istato amorfo. L'emoglobina ridotta è molto più solubile dell'ossiemoglobina.

Hoppe-Seyler studiò le differenze ottiche tra l'emoglobina ossigenata e l'emoglobina ridotta, e vi riscontrò diversità molto apprezzate, quali riferiamo nel quadro seguente di confronto.

Quantità di emoglobina p. 100 c. c. di soluzione	Emoglobina ridotta	Ossiemoglobina
2,63	Rosso cupissimo entro i num. 58-66. Lo spettro è tutto oscuro.	Poco oscurato fino verso il num. 70. Più cupo tra 70 e 74. Oscuro cominciando da 74.
1,75	Rosso trasparente tra 58 e 67. Oscuro pel rimanente.	Chiaro fino a 73. Oscurato da 73 a 76. Oscuro cominciando da 76.
1,31	Poco oscurato da 58 a 68 e più oscurato incominciando dal principio dello spettro fino a 58. Oscurato da 68 a 73. Oscuro cominciando da 73.	Chiaro fino a 75; oscurato fino a 77; oscuro da 77 in poi.
0,875	Poco oscurato fino a 72 ed oscuro cominciando da 74. Debole splendore verde ed azzurro fra 120 e 140.	Chiaro fino a 76 ed oscuro da 77 in appresso. Fra 110 e 120 debole splendore verde; oscuro pel rimanente.
0,660	Poco oscurato vicino a 72, e di più tra 72 e 74. Verde ed azzurro trasparente da 115 a 140.	Chiaro fino a 77 ed oscuro partendo da 78. Trasparente da 108 a 117 ed oscuro pel rimanente.
0,438	Poco oscurato fino a 75 ed oscuro da 75 a 100. Di un verde più azzurro cupo da 100 a 145, ed oscuro partendo da 150.	Chiaro fino a 78. Da 78 a 105 una striscia oscura con verde visibile fra 86 e 92. Chiaro da 105 a 130 e nero dopo 140.
0,330	Chiaro fino a 73; oscurato da 73 a 78; nero da 78 a 95; chiaro da 100 a 145; nero dopo 150.	Tutto lo spettro è quasi chiaro fino a 140, mentre appaiono striscie oscure da 78 a 85 e da 92 a 104. Il rimanente è chiaro fino a 140.

Combinazioni dell'emoglobina.

L'emoglobina si combina coll'ossido di carbonio, coll'acido cianidrico e col biossido d'azoto, e reagisce col cianogeno. Noi verremo studiando partitamente diversi composti che ne sono ingenerati.

Emoglobina ed ossido di carbonio. — Claudio Bernard fino dal 1857 osservò pel primo l'azione

Digitized by Google

considerevole che l'ossido di carbonio esercita sulla materia colorante del sangue. Allorchè si fa gorgogliare una corrente di ossido di carbonio nel sangue arteriale rosso, l'ossigeno ne rimane espulso, gli si sostituisce un volume eguale di ossido di carbonio e nel tempo medesimo il colore diventa tanto oscuro da sembrare quasi nero. L'infoscamento del sangue pel mezzo mentovato non può essere tolto per opera del vuoto, o mediante il passaggio protratto di una corrente di ossigeno; trattasi adunque di una combinazione molto stabile, che può aversi cristallizzata, ed alla quale Hoppe-Seyler diede il nome di *emoglobina ossicarbonata*.

Per prepararla si fa passare per qualche minuto nel sangue defibrinato e diluito con acqua, ovvero in una soluzione acquosa di emoglobina una corrente di ossido di carbonio, agitando con vivacità, raffreddando a 0°, aggiungendovi $^1/_4$ di volume di alcole, e lasciando in riposo per 24 ore. Si depongono cristalli di grosso volume, che paiono meno solubili nell'acqua o nell'acqua alcolizzata che non siano i cristalli di ossiemoglobina, e meno facili all'alterazione. Per opera dell'ossigeno, il composto si distrugge a poco a poco; ma qualora si conservi in recipiente perfettamente chiuso dura lunghissimo tempo, tanto che si ebbe inalterato dopo tre anni ed anche dopo dieci. I cristalli per la forma non differiscono da quelli dell'ossiemoglobina, onde si vede che la sostituzione dell'ossido di carbonio all'ossigeno non vi arreca modificazione.

L'emoglobina ossicarbonata in soluzione ha colore più cupo e più azzurrognolo dell'ossiemoglobina. La soluzione esaminata collo spettroscopio pare che dia le striscie d'assorbimento fornite dalla emoglobina; se non che guardandovi più minutamente si riconosce: 1° che l'assorbimento della luce azzurra è meno intenso; 2° che le due striscie d'assorbimento collocate fra D e *b* sono meno approssimate alla linea B. Prendendo due metà di una soluzione di emoglobina, una delle quali fu trattata coll'ossido di carbonio, si ebbero per la stessa grossezza i risultati seguenti:

	Ossiemoglobina	Ossiemoglobina con CO
Spettro inalterato fino al tratto della scala	n° 82	n° 83
La prima striscia va da	» 82-88	» 83-91
La seconda striscia va da	» 96-105	» 97-107
Lo spettro è visibile fino a	» 160	» 170

L'emoglobina ossicarbonica in soluzione concentrata assorbe meno gagliardamente il rosso estremo dello spettro in confronto coll'ossiemoglobina; e quando è cristallizzato possiede un tono più azzurrognolo che non facciano i cristalli di ossiemoglobina. Le apparenze spettrali poi di emoglobina ossicarbonica non sono modificate da una corrente protratta di gas inerte; e i corpi riduttori, quali sono il solfuro di carbonio, le soluzioni ammoniacali di tartarato ferroso, di tartarato stannoso e del sottocloruro di rame, non vi palesano azione immediata.

I fatti mentovati pongono in chiaro che vi ha una differenza notevole fra la stabilità del composto di ossigeno coll'emoglobina e di quello della stessa coll'ossido di carbonio, poichè mentre il secondo resiste ai gas inerti ed ai corpi riduttori, il primo perde l'ossigeno e muta di apparenze spettrali per opera dell'idrogeno, dell'azoto, del vuoto e degli agenti riduttori. Ne consegue che, quando si vuole procedere a sperimentare spettroscopicamente l'emoglobina ossicarbonica senza che sia mista ad ossiemoglobina, si può in precedenza decomporre l'ossiemoglobina con un gas inerte, o con un agente riduttore, senza tema di alterare l'emoglobina ossicarbonica.

Hoppe-Seyler fece l'analisi dell'emoglobina ossicarbonica, prendendo 10$^{gr.}$,2764 di materia cristallizzata umida (quella del sangue di cane), spremendola fra carta bibula e corrispondente a 4$^{gr.}$,7673 di materie secche, ed esponendola all'azione del vuoto secco, ottenne c. c. 17,12 di gas a 0° e a 1000 mm. di pressione, e il gas ottenuto si componeva di

Anidride carbonica . .	0,21	ossia 1,23	per 100
Ossido di carbonio . .	0,49	» 2,84	»
Ossigeno.	2,45	» 20,07	»
Azoto	13,97	» 75,86	»
	17,12	100,00	

La dose totale dell'ossido di carbonio ricavato col mezzo del vuoto e portando la temperatura successivamente fino a 100° non oltrepassò i c. c. 10,2 per 100 gr. di materia secca, quantità la quale non corrisponde neppure ad $^1/_{10}$ del volume dell'ossido di carbonio assorbito dalle soluzioni di emoglobina, come fu osservato da Bernard, da Meyer e da Dybkowski.

Sembra, da quanto si è detto, che l'emoglobina ossicarbonica secca non perda l'ossido di carbonio per opera del vuoto e coll'aiuto del calore; se vi concorre l'acqua, in allora la combinazione si distrugge compiutamente, sebbene con maggiore difficoltà che non faccia il composto di ossigeno coll'emoglobina.

Emoglobina e biossido d'azoto. — Il biossido di azoto agisce sull'emoglobina, come fanno l'ossigeno ed il biossido di carbonio, dando origine ad un composto cristallizzato. Si ottiene facendo passare una corrente del gas in una soluzione di ossiemoglobina

Digitized by Google

o di sangue defibrinato; è necessario che si aggiunga ammoniaca in eccesso od acqua di barita, affine di impedire la trasformazione del biossido di azoto in ipoazotide per opera dell'ossigeno che si fa libero. La combinazione si depone in cristalli, che sono isomorfi con quelli dell'ossiemoglobina; resiste agli agenti riduttori.

Hermann avrebbe verificato che il biossido d'azoto scaccia l'ossido di carbonio dall'emoglobina ossicarbonica; la soluzione, che dapprima piglia una tinta cupa, forse per la formazione di ematina, si schiarisce in appresso.

Il sangue saturo di biossido d'azoto possiede un minimo di assorbimento fra le righe B e C e nella loro vicinanza immediata; l'assorbimento cresce verso la linea D. Al di là di 70 della scala è ancor debole, ed eziandio verso H nel principio dello spettro. Partendo da 70 cresce con rapidità. Allorquando poi la soluzione è concentrata a sufficienza per rendere visibile lo spettro da 77 a 78, si vede del verde tra 110 e 120 ai due lati di *b*; diluendo di più si vede una striscia brillante fra 89 e 93, mentre in 80 la riga D è visibile all'estremo della striscia oscura. In tali condizioni la prima striscia occupa lo spazio tra 81 e 89 e la seconda tra 94 e 104. Diluendo di più le due striscie oscure indebiliscono rapidamente e finiscono per iscomparire. In generale, il composto di emoglobina e di biossido d'azoto produce le striscie dell'ossiemoglobina, ma che sono più pallide.

Emoglobina ed acetilene. — Il sangue defibrinato assorbe l'acetilene e dà origine a fenomeni somiglianti a quelli che notammo per l'ossido di carbonio.

Emoglobina ed acido cianidrico. — L'acido cianidrico si combina coll'emoglobina come i gas mentovati in precedenza. A quest'effetto si fa passare una corrente del gas nella soluzione del sangue defibrinato di un porcellino d'India o del cane; compiuta la saturazione col gas, si aggiunge al liquido $^1/_4$ di volume di alcole concentrato, si raffredda fino a 0° e si ottengono i cristalli del nuovo composto. Affine di purificarli si fanno sciogliere nell'acqua, si aggiunge alcole alla soluzione e si raffredda a 0°. Si ripetono le cristallizzazioni più volte e si secca il prodotto nel vuoto. La materia ottenuta è di color rosso, può rimanere nel vuoto senza che l'acido cianidrico se ne separi, e distillata con acido solforico diluito svolge acido cianidrico. Trattata in soluzione cogli agenti riduttori, come sarebbero il solfidrato d'ammoniaca, le soluzioni ammoniacali di tartarato ferroso o stannoso, perde le due striscie di assorbimento, che manifesta uguali a quelle dell'ossiemoglobina, e non palesa più che la sola striscia appartenente all'emoglobina ridotta. Tenuta in recipienti chiusi conserva le proprietà ottiche più a lungo che non faccia l'ossiemoglobina.

L'influenza dell'acido cianidrico sulla emoglobina si fa conoscere fino da allorquando si feltra una soluzione dei globuli del sangue mista col detto acido; il liquido passa indecomposto, mentre l'ossiemoglobina abbandona costantemente sul feltro una quantità copiosa di ematina.

Emoglobina e cianogeno. — Allorquando si agita del sangue defibrinato in recipiente pieno di gas cianogeno, si ingenera un composto specializzato da due striscie di assorbimento, collocate un poco più a destra di quelle dell'ossiemoglobina. Se poi si fa arrivare una corrente di cianogeno nel sangue, si produce una sostanza che fornisce una larga striscia di assorbimento fra D ed E oltrepassando E. Lankester considera la prima combinazione come formata di cianogeno e di emoglobina, e la seconda come un composto di ematina e di acido cianidrico.

Aggiungendo un liquido riduttore alla soluzione cianidrica del sangue, si fanno palesi due striscie tra D ed E oltrepassando E, e la sostanza ingenerata sarebbe la cianoemoglobina ridotta.

Nella Tavola annessa diamo le immagini spettroscopiche fornite dall'emoglobina, nei diversi stati in cui fu ottenuta, desumendola dall'opera di Preyer, la più importante che in questo tempo sia stata pubblicata intorno a tale argomento.

Tavola.

Spettro 1. — Spettro solare da A sino a H.

Spettri 2-8. — Spettri dell'ossiemoglobina o del sangue rosso di tutti gli animali vertebrati e di alcuni non vertebrati. Per avere questi spettri si sciolgono i cristalli d'ossiemoglobina nell'acqua distillata o nelle soluzioni di soda; come anche può servire la soluzione acquosa del sangue. In tutti i cas s'impiega un ematinometro all'esatta distanza di 1.0 cm. dal piano parallelo.

Spettro 2. — La soluzione contiene circa 0,01 per 100 di emoglobina.

Spettro 3.	 0,04
Spettro 4.	 0,09
Spettro 5.	 0,18
Spettro 6.	 0,37
Spettro 7.	. . . . . 0,6 a 0,7
Spettro 8.	 0,8

Spettro 9. — Emoglobina, emoglobina priva di ossigeno, emoglobina ridotta.

Spettro 10. — *Ematoidina.* — Un estratto con cloroformio dai corpi lutei dell'ovario della vacca, quando è possibile estrarre i cristalli d'ematoidina, dà lo spettro colla luce del magnesio.

by Google

Spettro 11. — *Ematina, ematina ridotta.* — Ottenuta per riscaldamento di soluzione alcalina di ossiemoglobina con solfuro di potassio, o per ebollizione del sangue con KHO, ecc.

Spettro 12. — *Emoglobina cianidrica* (?). — Ottenuta per la mescolanza di soluzione di KCy con soluzione di emoglobina.

Spettro 13. — *Ossiemoglobina con biossido d'azoto* (?). — Ottenuta per il passaggio di piccola quantità di biossido d'azoto in una pura soluzione acquosa fredda di ossiemoglobina; l'ossido d'azoto AzO si unisce con O dell'ossiemoglobina e genera i vapori nitrosi che si combinano con emoglobina.

Spettro 14. — *Emoglobina ed ossido di carbonio*, CO.Hb.

Spettro 15. — *Ematina senza ferro.* — Spettro della soluzione acetica.

Spettro 16. — *Ematinina.*

EMOLLIENTI (*farm.*). — Sono quei medicamenti i quali diminuiscono la contrattilità dei tessuti viventi su cui sono applicati; la loro azione è diametralmente opposta a quella dei tonici, ed in ispecie dei tonici astringenti, poichè fanno rammollire i tessuti e li rendono rilassati diminuendo il calore, la tensione e l'infiammazione. Spesse volte agiscono come semplici resolutivi. Allorquando l'infiammazione fosse troppo progredita in modo da non produrre gli effetti che loro sono naturali, operano determinando la suppurazione. Applicandoli come pettorali, si può credere che agiscano da strato in istrato fino alla membrana bronchiale e al tessuto pulmonare.

L'acqua è un emolliente dalla temperatura di 12° fino a quel grado di calore onde incomincia a produrre sensazione dolorosa, come fu osservato da Cullen; il vapore d'acqua è più emolliente ancora dell'acqua liquida.

Le sostanze mucilaginose, come sono le diverse gomme, la malva, i semi di lino, il fuco crispo, l'altea, i semi di cotone e di psillio, il bulbo del giglio, sono emollienti mucilaginosi; l'amido, le diverse qualità di fecole, il lichene, le farine, i cereali, la crusca sono emollienti amidacei; i datteri, i fichi, le giuggiole, l'uva, la regolizia, il miele, i zuccheri sono emollienti saccarini; gli olii, i grassi, il burro di cacao, le mandorle, i pistacchi sono emollienti grassi; il latte, gli ovi sono emollienti albuminosi; la gelatina, il corno di cervo, la gelatina di vitello sono emollienti gelatinosi.

EMOLUTEINA (*chim. gen.*). — Sostanza colorante e cristallizzabile, che si riscontra nel *corpo luteo* (*corpus luteum* di Malpighi) e che fu esaminata da G. Lieben e Piccoli.

Nella supposizione che la rottura del funicolo di Graaf fosse accompagnata da una emorragia, si ammise che dal sangue stravasato si formasse ematoidina; se non che dall'osservazione si venne nel convincimento che la materia del corpo luteo risulta dal miscuglio di sostanze diverse, tra cui, oltre le amorfe e le granulose, qualcuna di cristallina.

I corpi lutei atrofizzati o rossi, seccati all'aria dopo averli staccati dall'ovaia della vacca, trattati con etere e con solfuro di carbonio danno una soluzione, donde, dopo feltrata e svaporata, rimane un residuo rosso-giallo, che al microscopio mostrò di contenere:

1° Una materia gialla amorfa, vischiosa in parte, ed in parte granulosa;

2° Cristalli incolori in lamine grandi e sottili, oppure in aghi;

3° Cristalli rossi e piccoli in tavole rombiche, quasi quadratiche;

4° Tavole rombiche appuntate ed incolore, in quantità piccolissima e non sempre.

Per separare le quattro sostanze designate, Piccoli e Lieben trattarono con etere un numero considerevole di corpi lutei, tanto de' voluminosi e gialli, quanto degli atrofizzati e rossi, ricavati da ovaie di vacche, seccati all'aria e tagliati in pezzetti. Fu evaporata la soluzione eterea e fatto bollire il residuo per ore otto in cassula d'argento con soluzione concentrata di potassa caustica.

Il contenuto della cassula fu diluito con acqua in esuberanza; con che si formò una specie d'emulsione, che passava torbida pel feltro, non divenne chiara nemmeno dopo cinque giorni, e che teneva sospesi alla superficie e lungo le pareti del vaso cristalli splendenti e dicroici, i quali, a norma della situazione, apparivano rossi o turchini. Si poterono separare senza difficoltà dal liquido mediante feltrazione, poichè le altre materie indisciolte essendo emulsionate attraversavano il feltro, mantenendo torbido il liquido.

La quantità raccoltane non fu tale da poterla sottoporre a ricerca chimica, onde si dovette restringere alle reazioni eseguite sotto il microscopio. Ne risultò la loro identità colla sostanza cristallizzata (n° 3) che l'etere aveva sciolta dai corpi lutei, tranneché, ottenuti dopo il trattamento colla potassa, davano le reazioni più precise e nette.

Per averli di grossezza sufficiente, fu d'uopo operare con una quantità copiosa di vecchi corpi lutei rossi, seccati all'aria e tagliati, facendone l'esaurimento con etere, e distillando la soluzione rossa col bagno maria. Ne rimase un liquido rosso-scuro di consistenza vischiosa, nel quale i cristalli si scorgevano ad occhio nudo. In questo caso, per separarli dalle altre materie, fu trattato il residuo con alcole a 98° ed a temperatura ordinaria. La parte indi-

Digitized by Google

sciolta che conteneva i cristalli fu esaurita con alcole bollente, con che vennero purificati, sebbene non del tutto, contenendo in aderenza granuli di una sostanza gialla, anch'essa insolubile, a quanto pare, nell'alcole.

La resistenza dei cristalli all'azione della potassa caustica bollente, la loro insolubilità nell'alcole, la facilità di farli sciogliere nell'etere e nel solfuro di carbonio riavendoli cristallizzati, danno quasi certezza che qualora si proceda a raccoglierne in quantità sufficiente, si potranno conseguire perfettamente puri.

Non avendone ottenuto i due autori che in proporzioni tenui, si limitarono alle osservazioni seguenti:

Esaminati col microscopio, sono in tavole rombiche, od in gruppi di tavole parzialmente sovrapposte e di forme variate, con colore rosso intenso e con talvolta nei gruppi una parte di azzurro scuro o linee azzurre. Alla luce riflessa, la parte rossa per trasparenza passa al violaceo, e la parte che era azzurra diventa rossa.

Sono insolubili nell'acqua, inalterabili dalla potassa caustica in soluzione, insolubili nell'alcole a freddo ed a caldo, solubili facilmente nell'etere, nel solfuro di carbonio e nel cloroformio, nel primo in giallo d'oro, nel secondo in rosso intenso, nel terzo in giallo carico; finalmente sono anche solubili nella benzina in giallo.

Avendoli sotto il microscopio, ed aggiungendovi una goccia di acido solforico concentrato, si colorano dapprima in turchino scuro, poi si sciolgono nello stesso colore. Coll'acido nitrico concentrato dapprima diventano oscuri, poi rapidamente di un rosso bruno, e passano man mano al giallognolo chiaro e trasparente, conservando la loro forma senza disciogliersi. Coll'acido nitrico rosso e fumante e coll'acido cloridrico concentrato si comportano nello stesso modo. Coll'acido iodidrico concentrato si colorano in bruno senza disciogliersi; coll'acido solforoso in soluzione non danno effetto sensibile; nulla ugualmente coll'acido acetico cristallizzabile ed a temperatura ordinaria, ma per ebollizione si distruggono e si trasformano in granulazioni rosse. Non reagiscono nè col protocloruro di stagno in soluzione acquosa, nè colla tintura d'iodio.

Calcinandoli in crogiuolino di porcellana, lasciarono una traccia di cenere che conteneva del ferro.

Avendo osservate alcune vecchie preparazioni microscopiche, di quelli estratti direttamente per mezzo dell'etere, i due autori ne videro una parte di colore sbiadito e parte anche d'incolori, conservando tuttavolta la forma primitiva. Dubitando che lo scoloramento fosse prodotto dalla luce, ne esposero al sole alcuni gruppi, che avevano subito il trattamento della potassa caustica bollente. Dopo alcuni giorni l'effetto era già sensibile. Seguitando l'esperienza più a lungo, lo scoloramento progredì fino ad avere i cristalli stinti del tutto senza che avessero perduta la forma originale. Trattando con acido solforico concentrato quelli in cui lo scoloramento era parziale, avvenne che la porzione scolorita rimase tale, e quella che conservava il colore rosso mutò al turchino cupo. Tuttavolta altri cristalli conservati nel buio si stinsero similmente, ma con più lentezza, onde la luce coadiuva, ma non opera da sè lo scoloramento. Nel sospetto in allora che l'effetto derivasse dall'aria (forse per ossidazione lenta), ne posero alcuni sul portoggetti, coperti con lastrina attaccata da vernice di asfalto, in acqua zuccherata, e rimasero compiutamente inalterati.

Da quanto fu esposto, i cristalli descritti differiscono dall'ematoidina quale fu determinata da Wircoff e da Robin, per cui, ritenendoli di una sostanza speciale, gli diedero il nome di emoluteina, sulla quale, come apparisce dall'esposto, restano anche studii da farsi.

EMOSTATICI (*farm.*). — Medicamenti di uso tanto interno quanto esterno, che hanno la proprietà di contrarre e restringere i vasi sanguigni in modo che lascino fluire il sangue con meno forza, ed anche cessino di lasciarlo fluire. Si amministrano talvolta per bocca, nei casi cioè di emorragia interna; s'iniettano per cristeri; o si applicano direttamente sulla parte quando si tratta di turare lesioni o ferite che si riscontrino nell'esterno.

Fra gli emostatici più potenti di uso esterno si hanno i sali ferrici, e particolarmente il percloruro di ferro, la cui azione astringente in alto grado fu nota anche agli antichi chimici, i quali lo somministravano coi nomi di *emostatico di Marte*, *specifico astringente di Colbach*, di *acqua stitica di Loof*, di *tintura di Bestuchef*, ecc.

Il cloruro di ferro emostatico del dottore Pravaz consta di una soluzione di 26 parti del percloruro anidro in 74 di acqua; soluzione che poi si diluisce a 25, 20, 15 e 10, perchè concentrata come si è detto agirebbe con troppa forza. In uno degli stati di diluzione fu adoperato come emostatico interno ed esterno di grande energia; ma quando si adopera per l'interno devesi avvertire che non contenga dell'acido in eccedenza, perchè avrebbe azione corrosiva. Ad evitare un tale inconveniente, Le Baigue propose di valersi del percloruro di ferro sublimato, sciogliendone 60 parti in 160 p. di acqua distillata; Ferreil consigliò il percloruro cristallizzato, unendone 1 parte con 4 p. di acqua.

Adrian e Bechamp descrissero il processo seguente di preparazione del percloruro di ferro non acido, che fu accolto nel codice farmaceutico francese:

Si prendono 1000 parti di limatura di ferro, su

Digitized by Google

cui si sopraversa tanto di acido cloridrico, della densità di 1,17, diluito con 3 parti di acqua, quanto può bastare per sciogliere tutto il metallo. Si opera entro pallone e si agita di tempo in tempo, continuando a digerire finchè sia cessato lo sviluppo del gas idrogeno; si riduce la densità del liquido a 1,10; si lascia deporre; si decanta e si distribuisce in parecchie bottiglie di Woulf; vi si fa gorgogliare del gas cloro lavato finchè ve ne sia in eccedenza, riconoscendolo da ciò che il liquido non dà precipitato col prussiato rosso di potassa; si scalda a 50°, e si fa passare una corrente di aria affine di scacciare il cloro esuberante. Dopo ciò si riduce la soluzione alla densità di 1,26, o evaporando al bagno maria, od aggiungendovi acqua stillata, secondo che fu trovato o poco o troppo denso, e si tiene come soluzione officinale. Da questa poi si preparano liquidi meno concentrati, a norma della regola seguente:

Soluzione officinale		Acqua distillata		
20 gr.	+	5 gr.	danno un liquido della densità	1,21
20 »	+	10 »	» »	1,16
20 »	+	20 »	» »	1,11
20 »	+	40 »	» »	1,07

Il professore Piazza pensò utilmente di rendere meno irritante il percloruro di ferro per uso emostatico, ed anche di maggior forza coagulativa, associandolo con un cloruro alcalino, quale il cloruro di sodio, mescolando volumi uguali di soluzione neutra del percloruro da 12 a 20° B. di densità, e di soluzione satura di sale da cucina. Adrian ne variò la formola nel modo seguente:

Percloruro neutro in soluzione a 1,26 .	25
Cloruro di sodio	15
Acqua distillata	60

Questo liquido corrisponde a 1,16 del densimetro.

La neutralità del percloruro è indispensabile pel buono effetto, poichè il Piazza ebbe a riconoscere che bastavano due o tre gocciole di acido cloridrico, per centimetro cubo, aggiunte al liquido emostatico, perchè tosto perdesse la proprietà coagulante. Da questo fatto egli anzi dedusse che potrebbesi adoperare l'albumina per riconoscere se il percloruro sia neutro od acido. Si faccia una soluzione *recente* di chiaro d'uovo, sbattendolo con acqua, si feltri, e si tratti col liquido emostico; se questo è neutro il coagulo s'ingenera immediatamente; se acido, la coagulazione non apparisce, o poca.

L'emostatico del prof. Piazza si applica imbevendone filaccie che si appongono sulla parte emorragica, o s'introdurrà nelle cavità (quando occorra) col mezzo di uno schizzetto di vetro, apponendovi subito dopo filaccie imbevute del liquido coagulante.

Jeannel suggerì la soluzione dell'ossicloruro di ferro, in cambio del percloruro, dacchè, a suo dire, l'applicazione produce effetti maggiori come coagulante e come astringente, ed inoltre non produce dolore immediato, non irritazione consecutiva.

Lo amministra a tal uopo in soluzione, ma può essere ridotto a secco nel bagno maria e polverizzato senza che perda la sua attività astringente e coagulante, e conservando eziandio la solubilità nell'acqua. Ne bastano pochi decigrammi per coagulare una quantità notevole di sangue; il coagulo è molto solido, si potrebbe dire quasi secco.

Un *emostatico solido* estrattiforme si compone, stando al Renier, con

Acido benzoico	p.	1
Allume crudo	»	3
Ergotina di Bonjean.	»	3
Acqua comune	»	25

Si fa bollire la mescolanza per mezz'ora, agitando di continuo ed aggiungendo l'acqua che si perde per evaporazione; si tira a consistenza di estratto, curando sempre di rimescolare acciò l'acido benzoico non si deponga, e il prodotto ha colore di caffè tostato, sapore astringente e odore d'ergotina.

Vuolsi che sia il più valido emostatico tra i conosciuti, applicandolo al luogo in cui succede l'emorragia, usandolo più o meno denso, a norma della forza onde il sangue scaturisce.

Molte acque emostatiche furono proposte da diversi autori per uso interno e di formole troppo complicate. Fra di esse acquistarono una certa rinomanza quelle del Brochieri, del Binelli, del Pagliari, dello Schulz, del Freppel, ecc.

Acqua emostatica del Brochieri.

Ritagli di legno di pino.	p.	1
Acqua.	»	2

Si lascia in macerazione e si distilla per avere una parte di liquido, d'onde si separa poi l'olio essenziale eccedente. Il dottore Marchius la preparò colle gemme di pino soppestate, ed altri coi ramoscelli e le gemme insieme, tenendo la detta proporzione di acqua.

Acqua emostatica di Deschamps d'Avallon.

Trementina	p.	5
Acqua.	»	6

Si fa digerire in recipiente chiuso per un'ora a

bagno maria, si pone a raffreddare e si feltra. È un emostatico eccellente. Contrae increspando i tessuti che gemono sangue e fa cessare l'emorragia; si amministra contro l'afflusso di sangue, anche per via interna, nella dose di 20 a 30 grammi, e fino al mezzo litro senza timore d'inconvenienti.

Acqua emostatica del Pagliari.

Belzoino	p.	250
Allume	»	500
Acqua	»	5000

Si fa bollire per sei ore in vaso di terra invetriata, agitando di continuo e aggiungendo acqua di mano in mano per surrogare quella che svapora, coll'avvertenza che l'acqua aggiunta sia ben calda, affine di non sospendere il bollire. Si feltra e si conserva in bottiglie chiuse.

Acqua del Binelli. — Conforme alla ricetta fornita dal prof. Cassola, l'acqua del Binelli si prepara coll'infusione per 48 ore nell'acqua di un certo numero di piante, distillando poscia ad ottenere i due terzi del liquido.

Le piante usate sono: menta piperita, menta comune, calamo aromatico, catario, puleggio, rosmarino, salvia, eupatoria, atanasia marittima, sanicio, millefoglio, alchemilla, centaurea minore, noci di cipresso, sommacco, plantagine, corteccia di quercia, radice di consolida maggiore, bistorta, tormentilla, legno di campece, agarico bianco, bitume. Di ciascuna di tali sostanze si prende una parte, e la quantità di acqua occorrente dev'essere tale che vi rimangano immerse e coperte da 10 a 15 centimetri di liquido.

Come pozioni emostatiche si usano il decotto di ratania, una soluzione di estratto di segala cornuta, l'*acqua di Rabel*, che è una mescolanza di una parte di acido solforico concentrato in tre parti di alcole di 85° centesimali, e che si amministra nella dose di qualche goccia entro una tisana.

Si fanno anche polveri emostatiche per uso esterno, come le seguenti:

Polvere emostatica di colofonia.

Colofonia	40
Terra cattù	10
Gomma arabica	10

Altra ricetta.

Colofonia	1
Carbone	1
Gomma arabica	1

Altri emostatici di uso non infrequente sono la pietra infernale, o nitrato d'argento fuso, per chiudere le punture delle mignatte, la tela incarbonita, l'esca sola, l'esca imbevuta di percloruro di ferro, l'acqua creosotata, la polvere di allume pesto ed altre materie astringenti capaci di coagulare il sangue o di far contrarre i tessuti.

EMPIASTRI (*farm.*). — Genere di medicamenti magistrali, di base unguentosa, di consistenza più o meno soda, che si applicano esternamente, si rammolliscono alquanto col calore della parte a cui sono applicati, senza perdere frattanto la loro forma nè diventare troppo molli, come fanno gli unguenti e le pomate. Aderendo alla cute vi producono un'eccitazione locale, di lento effetto, e che a poco a poco può diffondersi profondamente, allorquando una parte dei loro componenti sono assorbiti e introdotti nella circolazione. Allorchè si vuole in modo speciale riuscire a tale risultato, si usa di spalmare la superficie dell'empiastro colla materia attiva, poichè, quando fosse mescolata cogli altri ingredienti, vi rimarrebbe involuta in gran parte e non potrebbe manifestare la sua efficacia se non in tempo molto lungo ed imperfettamente.

Si dividono gli empiastri in due categorie: in quella degli empiastri unguentarii, i quali non differiscono dai veri unguenti tranne che per la maggior consistenza, e nell'altra degli *empiastri a base di piombo*, che contengono ad ingrediente principale un sapone del detto metallo.

Empiastri unguentarii. — Per prepararli si fanno fondere insieme le materie principali di cui si compongono, cioè la cera, il bianco di balena coll'olio e colle resine, aggiungendovi poscia ed incorporandovi le gommoresine, gli estratti vegetali, la trementina, ecc. Quando sono liquefatte le materie grasse e le resine insieme, occorre che si abbiano in pronto gli altri ingredienti nelle condizioni più acconcie per la mescolanza, e che la mescolanza si faccia; per conseguenza le sostanze che devono essere in polvere saranno state polverizzate finissimamente; gli estratti saranno stati rammolliti; il mercurio sarà stato estinto; la canfora sarà stata sciolta nell'olio. Si procederà a mescolare a poco per volta affine di distribuire le sostanze aggiunte colla massima uniformità possibile, sì che non formino grumi qua e là. Le polveri si faranno cadere da un setaccio di tessuto non troppo fitto, e sempre dimenando la materia liquida affinchè vi rimangano distribuite con uniformità: la loro quantità non deve oltrepassare l'ottava parte della massa totale, affine di non togliere all'empiastro la consistenza agglutinativa, ed acciò si possa malassare facilmente.

Quanto alle gommoresine, è più malagevole ottenerle così suddivise da poterle incorporare equabilmente. Per lo passato si costumava di ridurle in polvere, e così polverizzate farle cadere per mezzo di setaccio sulle materie liquefatte. Quando si voglia seguire un tale processo, si avrà l'avvertenza che la parte liquefatta non sia troppo calda, perchè la gom-

Digitized by Google

moresina si aggrumerebbe e darebbe all'empiastro un aspetto poco bello ed un impasto granuloso, formando qua e là dei punti coloriti. I moderni preferiscono di far disciogliere le gommoresine e mescolarle in istato di soluzione. Fu adoperato l'aceto a quest'uopo, indi abbandonato per la sua tenue facoltà dissolvente, sostituendogli l'alcole debole con manifesto vantaggio. Si prende l'alcole della densità di 56° centesimali e vi s'immergono le gommoresine soppestate, operando in pallone al bagno maria ed a calore moderato. Si feltra la soluzione per pannolino, si spreme il residuo, si svapora il liquido alcolico fino a consistenza di estratto molle, ed è questo estratto che s'incorpora colle materie grasse e resinose dell'empiastro.

Si possono anche liquefare le gommoresine con trementina ed un poco d'acqua, ovvero colle altre materie resinose in fusione; ma è un metodo che riesce con difficoltà quando si tratta di operare con proporzioni notevoli di materia.

Soubeiran preferì un altro modo di procedere, ed è il seguente: si prendono le gommoresine e si fanno digerire più volte con acqua calda, procurando che vi si vada suddividendo la parte emulsionabile, e indi passando per pannolino; si fa svaporare a consistenza di estratto molle. Giova ancora, per conseguire un effetto più pronto e più compiuto, di aggiungervi, conforme al consiglio di Lamothe, una data quantità di essenza di trementina, che dal Soubeiran fu determinata nella proporzione di 1 parte di essenza per 7 p. di gommoresina.

Le proporzioni delle sostanze grasse, delle resine e della cera che formano la base degli empiastri unguentarii possono variare considerevolmente da una composizione all'altra, senza arrecare troppa diversità negli effetti, ed in particolare allorquando servono come eccipienti a cui sono incorporate le materie attive, onde si usano piuttosto come mezzi di fissazione che non come agenti speciali. Tali sono i casi dell'empiastro vescicatorio e di quello di acetato di rame, pei quali qualsivoglia base dell'empiastro può adempiere al proprio ufficio, purchè valga ad involgere la polvere di cantaride o dell'acetato di rame, ed abbia la consistenza occorrente. In altri casi l'eccipiente non adempie ad un ufficio puramente meccanico, come nell'empiastro agglutinativo e nell'empiastro fetido.

Non tutti i componenti contribuiscono a dare sodezza all'empiastro; per esempio, le resine secche poco giovano a ciò; le resine e le gommoresine contenenti olii volatili piuttosto tendono a rammollirlo che a rassodarlo, sebbene l'olio volatile cooperi a legare insieme le particelle resinose; la cera, per lo contrario, ha una parte importante nella consistenza. Fatto l'impasto delle materie fuse colle polverose, estrattive, ecc., si lascia raffreddare alquanto, indi si malassa colle mani bagnate su pietra di marmo bagnata, e dopo ciò si riduce a forma cilindrica, che si taglia in tronchi, chiamati maddaleoni. In quei casi nei quali contenga materie estrattive e saline in certa quantità, che possono sciogliersi nell'acqua, torna meglio inoliare le mani e la pietra di quello che bagnarle con acqua.

Planche propose un'utile modificazione per la preparazione degli empiastri con estratti vegetali, quella cioè di sostituire l'estratto alcolico delle piante attive con una quantità non soverchia della massa di cera e resina, in modo che ve ne sia un terzo circa e non più del totale. Per tale maniera la sostanza estrattiva non rimane avviluppata tra un'abbondanza sì esuberante degli ingredienti impastanti, da rimanerne mascherata in massima parte l'efficacia.

In quest'Opera, in CEROTTI, fu dato un cenno succinto degli empiastri unguentarii: e qui tornammo a trattarne più estesamente, essendoci parso che l'argomento lo meritasse, perchè è una sorta di medicamenti magistrali, la quale nella pratica non è caduta in disuso, ed in certe provincie nostre continua ad essere applicata di frequente.

Empiastri a base di ossido di piombo. — Nel linguaggio volgare si chiamano *cerotti*, e troppo impropriamente, dacchè non vi si contiene neppure una traccia di cera, avendo essi per base comune il sapone di piombo che si forma dalla reazione degli olii grassi, particolarmente di quello di oliva col litargirio. Si sogliono distinguere in due varietà: in empiastri preparati con intermezzo dell'acqua, ed in empiastri preparati a secco, detti anche empiastri bruciati.

Per la preparazione dei primi si usano olii grassi, non mucilaginosi, non essiccativi, dacchè se ne otterrebbero impasti troppo molli; fra tutti si concede la preferenza all'olio di oliva, avendosi conosciuto che fornisce un prodotto poco colorato, di buona consistenza, bene agglutinativo ed appiccaticcio quando si ammollisce col calore. Coll'olio di papaveri l'empiastro riesce meno bianco e più fragile, particolarmente alla superficie; con quello di ricino si ha pure colorato di soverchio; colla sugna di maiale risulta poco diverso dal prodotto che si ha coll'olio di oliva.

Fatta la scelta dell'olio più appropriato, che deve essere scevro di olii eterogenei, e però assaggiato in precedenza per accertarsene (*vedi* OLII [SAGGIO DEGLI] e DIAGOMETRO), devesi eziandio cercare del litargirio più appropriato all'effetto, e quello d'Inghilterra è da preferire, perchè ingenera empiastro bianco, consistente, agglutinante, mentre quello di Amburgo lo produce granoso, colorito, meno consistente ed agglutinante dell'altro. I diversi risultati che si conseguono dalle due qualità di litargirio derivano da ciò: quello d'Amburgo suole contenere in proporzione maggiore ossido di ferro ed ossido di

rame, che non l'inglese; e quegli ossidi, combinandosi imperfettamente coll'olio, rimangono intrapposti nella massa, la colorano, e fanno ostacolo al collegamento continuo delle parti.

Prima di procedere alla preparazione, fa d'uopo essere sicuri che il litargirio da adoperare sia della necessaria purezza, e però devesi sottoporre ad un assaggio; si può eseguire per via chimica sciogliendolo nell'acido nitrico diluito o nell'acetico, e cercando quanto contenga di ossidi estranei, e particolarmente se non fu sofisticato con polveri di mattoni; ma nel caso pratico basta un'operazione in piccolo, cioè di preparare un poco di empiastro ed esaminarne la qualità: se riesce fornito dei caratteri voluti, in allora si procede alla preparazione della maggiore quantità.

In cambio del litargirio non si può usare il massicò, il quale produce una pasta priva di consistenza, quantunque per la composizione chimica non ne differisca: la differenza del prodotto sembra derivare dallo stato di aggregazione molecolare diverso in cui è l'ossido di piombo nelle due varietà accennate.

Col minio si riesce a formare empiastri di buona qualità, tranne che la loro preparazione domanda un tempo lunghissimo, occorrendo che si vada disossidando parzialmente, durante la reazione, acciò tutto il piombo si converta in protossido: è noto che il minio consta di una combinazione non sempre uniforme di protossido con perossido del metallo.

Colla cerussa si saponifica l'olio quasi colla stessa agevolezza come si fa col litargirio. La cerussa è un idrocarbonato di piombo, e pertanto allorchè agisce coll'olio deve sprigionare acido carbonico, la qual cosa succede in effetto. Posto che si abbia cerussa pura, l'effetto non manca; ma poichè quella del commercio suole contenere solfato di piombo, carbonato di calce, spato pesante, ecc., e non tornerebbe sperabile di averneia scevra, perciò si dovrebbe preparare a bella posta, e non vi sarebbe certamente il tornaconto. Comunque sia, qualora si voglia porre in opera (e da taluno se ne fa un empiastro che risulta più bianco di quello col litargirio), converrà istituirne l'analisi, almeno qualitativa, per sapere se e come sofisticata, giovandosi dei processi a ciò indicati, e quali furono già descritti in quest'Opera, nel vol. IV, a pag. 202.

Quando abbiasi sperimentata la buona qualità dell'olio e dell'ossido, o dell'idrocarbonato di piombo, si viene alla preparazione dell'empiastro semplice, detto anche *cerotto diachilon*, o *diachilon* semplicemente, versando l'olio in bacino di ferro, poco profondo, aggiungendovi il litargirio che vi si stempra, ed acqua, scaldando sopra fornello in guisa da mantenere una blanda ebollizione, ed agitando di continuo con ispatola di legno, affine di non concedere al litargirio che pel suo peso rimanga sempre al fondo, ma si trovi via via in contatto colle diverse parti della massa oleosa. Durante il tempo della cottura si aggiunge acqua calda, di tempo in tempo, ad impedire che la mescolanza non si scaldi al di là dei 100°; l'acqua evaporando tiene la temperatura nel grado indicato. Qualora, per inavvertenza o trascuranza, si fosse lasciata svaporare tutta l'acqua, prima di versarne altra, converrebbe togliere il bacino dal fuoco, ed aspettare che la materia si raffreddasse, dacchè sarebbesi già scaldata ad un punto elevato, e nell'atto di affondervi l'acqua, dessa tosto vaporizzerebbe con violenza, e lancierebbe qua e là la massa liquefatta, con pericolo dell'operatore e perdita di prodotto. Durante la cottura il litargirio va scomparendo, il colore sbiadisce, l'olio eziandio scompare, e si forma una materia amorfa, semiliquida, agglutinante; si conosce poi che la preparazione è a termine dal colore, che è di un bianco giallognolo senza punti rossi, dal sollevarsi di bolle leggere che vanno a nuotare per l'aria, e dalla consistenza acquistata, poichè pigliandone un poco, gettandolo nell'acqua fredda, e malassandolo coi diti, non vi si attacca.

Per la preparazione dell'empiastro semplice o si adopera olio di oliva solo, od una mescolanza in parti eguali di olio e di sugna, prendendo:

Litargirio polverizzato	1
Sugna	1
Olio di olive	1
Acqua di pozzo	q. b.

Compiuta la cottura e raffreddata la materia fino a consistenza di pasta molle, si malassa colle mani bagnate d'acqua, premendola su pietra bagnata per farne uscire l'acqua che contiene, e poi si rotola e si taglia in forma di maddaleoni.

L'empiastro semplice è la base di quasi tutti gli empiastri composti. In addietro si soleva per ciascun empiastro prepararlo a bella posta, associandovi poi gli altri ingredienti; ora si prende fatto, si fa liquefare e si eseguisce la mescolanza.

Gelis propose di preparare l'empiastro di piombo puro, e per doppia composizione, prendendo:

Sapone bianco di Marsiglia	2
Acqua	4
Acetato di piombo cristallizzato. . . .	1

Si fa una soluzione concentrata del sapone con parte dell'acqua e si scioglie eziandio l'acetato; si mescolano le due soluzioni e si agita finchè il liquido apparisca chiaro; si lava il prodotto più volte con acqua calda.

È bello, bianco ma troppo secco; volendolo adoperare da solo, si deve ammollirlo con olio e con un poco di acido grasso; avendo a mescolarlo con empiastri composti, conviene aggiungergli cera ed olio per toglierne la durezza.

Digitized by Google

Soubeiran instituì alcune indagini per investigare d'onde la diversità di consistenza tra l'empiastro preparato nel modo consueto, e quello per doppia decomposizione, e trovò che la maggiore morbidezza del primo è prodotta da una certa quantità di oleina che vi rimane indecomposta, e che fa quell'ufficio di rammollimento a cui adempie l'olio che si deve aggiungere al secondo per trasfondergli malleabilità.

Empiastri preparati a secco o bruciati. — Se ne usa ancora uno soltanto, ed è il così detto *unguento della madre*, che si prepara cogl'ingredienti che stiamo per annoverare:

Olio di olivo	8
Sugna	4
Burro	4
Sego	4
Litargirio	4
Cera gialla	4
Pece nera	1

Si fondono e si scaldano le sostanze grasse in ampio bacino di rame, ed allorchè incominciano a fumeggiare, segno di decomposizione, si fa cadere da un setaccio il litargirio polverizzato. Si svolge dell'acido carbonico derivante dal litargirio, con che succede subbollimento e tumefazione; si continua a scaldare fino a colore bruno cupo; in allora si aggiunge la cera gialla e la pece nera e si tiene anche al fuoco finchè siano fuse; si mescola, si toglie il bacino dal fuoco; si lascia raffreddare la massa in parte e poi si versa entro stampi di carta.

La estinzione del litargirio avviene assai più sollecitamente che non sia nella preparazione dell'empiastro diachilon, perchè per l'effetto del calore la oleina e la margarina delle sostanze grasse si trasformano in acido oleico e margarico, che tosto si combinano coll'ossido di piombo; nello stesso tempo pigliano nascimento stearone, margarone ed oleone, si svolgono dei gas infiammabili, e si forma anche dell'acido acetico. Per conseguenza i vapori che si sviluppano durante l'operazione contengono dei gas infiammabili, e conviene non accostarvi un corpo acceso; bisogna non aggiungere troppo presto il litargirio, dacchè verrebbe ridotto in parte; e si forma peranco dell'acetato di piombo, a cui si attribuisce quello strato bianco che suole apparire alla superficie dell'empiastro poco tempo dopo la sua preparazione. Similmente la pece nera aggiunta troppo presto diverrebbe grigia e l'empiastro imbianchirebbe.

Procedendo come fu descritto, si eviteranno gl'inconvenienti mentovati.

EMPIREUMATICI PRODOTTI (*chim. gen.*). — Quando si distillano a secco, entro storta od altro recipiente adatto, sostanze vegetali od animali complesse, ne pigliano nascimento varii prodotti di decomposizione, fra cui idrocarburi gasosi, liquidi e solidi, ammoniaca, basi organiche, acido acetico, bitumi, ecc., che nella loro mescolanza manifestano un odore particolare, sgradevole, comune particolarmente a quelli delle sostanze vegetali, essendochè quelli che derivano dalle animali sogliono essere più fetenti. Tali prodotti diconsi *empireumatici*; in generale quelli delle sostanze vegetali hanno l'odore del legno distillato a secco; quelli delle sostanze animali l'odore dell'olio di Dippel, o prodotto liquido della distillazione secca del corno di cervo, degli ossi, ecc.

EMPLECTITE (sin. *Tannenite*, *Emicalcite*) (*chim. miner.*). — Solfuro di bismuto e di rame, ortorombico, in prismi striati, di color grigio o bianco di stagno, con lucentezza metallica, scarsamente raccolto nelle miniere di Tannenbaum pr.' Schwarzenberg (Sassonia), e di Cerroblanco di Copiapo al Chili. Al cannello svolge acido solforoso, si fonde facilmente; con soda forma sul carbone un'areola gialla di ossido di bismuto e dà un globetto di rame. L'acido nitrico lo scioglie isolandone il solfo. Analisi di Schneider:

Solfo	18,83
Bismuto	62,16
Rame	18,72

EMULSICO ACIDO (*chim. gen.*). — Tomson e Richardson avrebbero ottenuto un acido speciale, che chiamarono acido *emulsico*, dall'emulsina fatta bollire nell'acqua di barita. Nella reazione si svolge ammoniaca.

EMULSINA o SINAPTASIA (*chim. gen.*). — Sostanza neutra, albuminoide, che è contenuta nelle mandorle amare e dolci, e probabilmente anche in quelle delle pesche, delle ciliegie, ed in altri semi che quando sono schiacciati e pestati con acqua svolgono l'odore delle mandorle amare. Fu scoperta da Robiquet. Possiede in particolare la proprietà di eccitare, a guisa di un fermento, la scomposizione dell'amigdalina, convertendola in idruro di benzoile, acido cianidrico e glucosio, come pure di sdoppiare la salicina in glucoso e saligenina, l'elicina in glucoso e idruro di salicile, e similmente qualche altro glucoside.

Il tuorlo d'ovo quando comincia ad imputridire sembra che ne contenga, perchè fa svolgere in allora l'odore di mandorle amare dall'amigdalina, se pure non vi s'ingenera qualche altro prodotto di uguale potere dell'emulsina (F. Selmi).

Per prepararla si prende il panello delle mandorle amare, da cui fu spremuto l'olio fisso con accuratezza, e si stempera nel triplo in peso di acqua distillata; si cola, si spreme la materia e si lascia a sè la emulsione a temperatura di 20 a 25°. L'emulsione a termine di un giorno si divide in due strati;

Digitized by Google

il superiore è coagulato ed ha l'apparenza della crema del latte; l'inferiore è acquoso e trasparente. Passati due o tre giorni, si assaggia il liquido coll'acido acetico per conoscere se contenga peranco caseina coagulata, il che si vede dal formarsi o no de' fiocchi di coagulo; e quando non dà più reazione col detto acido, si precipita coll'alcole. Si raccoglie il precipitato; si lava con alcole assoluto e si fa seccare nel vuoto con acido solforico. Se ne ha una materia solubile nell'acqua, opaca, friabile, scolorita intieramente quando si preparò in tenue quantità, ma più o meno giallognola allorchè fu preparata in copia: essa è l'emulsina o sinaptasia.

La sua precipitabilità col mezzo dell'alcole non le appartiene in proprio, ma le è comunicata dai fosfati solubili che l'accompagnano e le aderiscono sì fortemente, da non saperneli separare. Ella poi ha reazione acida manifestamente, e vuolsi che sia per tale acidità che mantiene disciolti i fosfati nell'emulsione di mandorle.

Il tannino, l'acqua di barita, l'acqua di calce, la stronziana la precipitano. Differisce in ciò dall'albumina, che quando si tratta coll'acido cloridrico concentrato forma un liquido incoloro.

Allorquando si scalda una soluzione acquosa di emulsina, depone un precipitato bianco e granuloso che indi si ridisciogliе durante il raffreddamento del liquido.

Tale precipitato contiene una quantità notevole di materie minerali, che constano di fosfato di magnesia, con un poco di fosfato di calce: in un'esperienza fu trovato che risultavano di 59,11 per 100. Il liquido feltrato contiene prodotti di decomposizione dell'emulsina, la quale, come crede il Bull, non è realmente coagulata per opera del calore, sibbene è decomposta.

L'emulsina in soluzione acquosa, dopo che fu bollita, non ha più la proprietà di sdoppiare l'amigdalina; proprietà che non perde qualora in istato secco sia scaldata fino a 100°, e per più ore.

Sciolta nell'acqua dà un precipitato coll'acetato di piombo; il liquido feltrato non reagisce coll'amigdalina, mentre il precipitato piombico produce l'effetto.

Lasciata all'aria, umida o sciolta, comincia a putrefare, svolgendo del gas e intorbidando; ciò non di meno conserva per un dato tempo la facoltà sdoppiatrice sull'amigdalina. Fra i prodotti che derivano dal suo decomporsi fu riscontrato l'acido lattico.

L'acido solforoso impedisce all'emulsina di agire sull'amigdalina, e così fanno gli alcali e l'idrato di calce. Saturando l'uno o gli altri, essa ripiglia immediatamente la sua azione; tuttavolta, se rimase per un certo tempo satura di acido solforoso, dopo la saturazione di questo non succede più lo sviluppo dell'odore di mandorle amare.

Fu analizzata da Tomson e Richardson, e da Buckland W. Bull: i primi non vi trovarono solfo tra i componenti; Bull ve lo trovò, ed inoltre n'estrasse 22 a 35 per 100 di ceneri. Le analisi condussero ai dati seguenti:

	Tomson e Richardson		Bull		
Carbonio	48,78	48,40	43,59	43,74	42,75
Idrogeno	7,79	7,68	6,96	7,33	7,37
Azoto	18,81	18,64	11,64	11,40	11,52
Solfo	»	»	1,25	37,53	38,36
Ossigeno	24,62	25,28	36,56		
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Le gravi discordanze tra le analisi impedirono che se ne stabilisse la formola, almeno in modo approssimativo. Dalla materia analizzata furono escluse le ceneri. Tuttavolta Ortloff volle rappresentarla con $C^{20}H^{70}Az^{4}O^{33}$.

Il sugo gastrico modifica l'emulsina ed impedisce che agisca sull'amigdalina. Bernard verificò un tal fatto col mezzo dell'esperienza fisiologica. Prese due giovani cani digiuni, e tagliò in uno di essi i nervi pneumogastrici, indi a ciascuno fece ingollare una ugual dose di emulsina, e dopo mezz'ora amministrò amigdalina. Il cane a cui aveva tagliati i nervi pneumogastrici, ed in cui la secrezione del sugo gastrico non poteva avvenire, morì a termine di breve tempo coi sintomi dell'avvelenamento coll'acido cianidrico; mentre l'altro, nel quale successe normalmente la secrezione del sugo gastrico, nulla ebbe da soffrire.

Tale sperimento dimostra come torna vano il consiglio che fu dato da alcuni medici nel passato, di amministrare l'amigdalina e l'emulsina separatamente, affine di produrre nello stomaco una data proporzione di acido cianidrico, qualora se ne voglia una dose ben sicura, dacchè torna difficile che l'acido prussico officinale si trovi costantemente al medesimo grado di diluzione.

EMULSINE (*prof.*). — Cosmetici a base oleosa o saponacea, che stemperati con acqua la rendono lattea e le danno aspetto di emulsione.

Si sogliono preparare in quantità ristrette per ogni volta, dacchè col tempo soggiacciono ad alte-

Digitized by Google

razione; che anzi, per impedire al possibile il loro facile alterarsi, si tengono in luogo fresco ed entro recipienti ben tappati.

Daremo qui le ricette delle principali:

Amandina.

Olio di mandorle dolci, recente e limpido	gr.	5500
Sciloppo di zucchero	»	113
Sapone bianco molle, ossia crema di sapone	»	28
Essenza di mandorle amare	»	28
» di bergamotto	»	28
» di garofani	»	14

Si mesce lo sciloppo col sapone molle finchè la mescolanza risulti omogenea, e vi si aggiunge a poco a poco l'olio, già profumato colle essenze, procurando che gl'ingredienti rimangano bene incorporati.

Il sapone molle dev'essere preparato colla potassa e la sugna, e si prescrivono a tal uopo:

Sugna chiarificata	gr.	3500
Liscivia di potassa, contenente 26 per 100 di potassa caustica	»	1875
Spirito di vino rettificato	»	85
Essenza di mandorle amare	»	3

Si fa fondere dapprima la sugna entro terrina di porcellana, in bagno di acqua salata od in bagno di vapore; vi si versa a poco a poco la potassa, sempre rimuovendo. A metà del versamento la sugna comincia a rassodare, indi, seguitando ad aggiungere l'altra metà, va addensandosi in modo da non poterla più rimuovere. Il sapone non possiede tuttavolta quel certo aspetto perlaceo che si richiede, ma lo acquista tritandolo a lungo in mortaio, ed aggiungendovi l'alcole in cui si è sciolta l'essenza.

Olivina.

Gomma di acacia in polvere	gr.	56
Miele	»	170
Tuorli d'uovo, *cinque*	—	—
Sapone bianco molle	»	85
Olio di oliva	»	1000
Olio verde	»	28
Essenza di bergamotto	»	28
» di cedro	»	28
» di garofani	»	14
» di timo	»	0,88
» di cassia (*laurus cassia*)	»	0,88

Si macinano insieme la gomma ed il miele sino a che si abbiano bene incorporati, e indi si aggiungono il sapone e i tuorli d'ovo. In altra parte si uniscono l'olio verde, l'olio di olive e le essenze, e si mescolano cogli altri ingredienti già incorporati, operando secondo le norme che daremo più abbasso.

Emulsina di gelsomino.

Sapone molle	gr.	28
Sciloppo di zucchero	»	42
Olio di mandorle	»	500
Olio gelsominato di prima qualità	»	250

Emulsina di viole.

Sapone molle	gr.	28
Sciloppo di viole	»	42
Olio di viole di prima qualità	»	750

Queste due emulsine tornano di costo elevato, perchè gli olii profumati si vendono a caro prezzo; ma per compenso sono tra i cosmetici di maggiore perfezione.

Gelatina glicerinata.

Sapone molle	gr.	113
Glicerina pura	»	170
Olio di mandorle dolci (per la state)	»	1500
» » (per l'inverno)	»	2000
Essenza di timo	»	4

Si mescono insieme il sapone e la glicerina entro mortaio, indi vi si aggiunge l'olio a poco a poco.

Per avere l'olio verde, vi si fanno digerire più volte foglie di spinaci o di noce; indi si chiarifica; per l'olio gelsominato e quello di viole, si fanno macerare i fiori del gelsomino ed i petali delle viole nell'olio di olive puro, od anche nell'olio di mandorle, rinnovando i fiori esausti con altri raccolti di fresco, finchè la profumazione sia al grado desiderato.

Prescrizioni generali per la preparazione delle emulsine.

Una delle difficoltà maggiori che si hanno da vincere per ottenere emulsine di bella apparenza e di buona manipolazione consiste in quella di trovare un olio di tale qualità che formi una gelatina diafana. Ma col modo di operare si riesce a conseguire l'effetto. A quest'uopo si piglia un serbatoio a chiavetta e vi si versa l'olio, e poi si fa zampillare in catino sottoposto, in cui si ha il sapone molle già unito collo sciloppo, e si dimena con mazzuola, mescendo di continuo, acciò l'incorporazione succeda regolare ed uniforme. Finchè dura l'operazione la pasta deve sempre possedere al tatto la consistenza di gelatina.

Qualora l'olio zampillasse giù con troppa sollecitudine, la composizione non diverrebbe gelatiniforme, riuscirebbe oleosa, e potrebbesi considerare come perduta, a meno che non si ricominciasse la preparazione, pigliando nuovo sapone e nuovo sciloppo, e valendosi della mescolanza precedente come se fosse olio puro. Occorrono pel buono effetto molte precauzioni, e molta forza ed agilità di mescolare, in ispecie quando si è verso l'ultimo, cioè quando

Digitized by Google

sta cadendo l'ultima quarta parte dell'olio. Se questo poi non fosse di assoluta purezza, se la temperatura non si tenga entro i limiti di un medio calore estivo, tornerà impossibile che si possa incorporare per intero la proporzione prescritta dell'olio. Quando si voglia che la pasta conservi apparenza perlacea, non le si aggiungeranno che due terzi o tre quarti dell'olio, o meno ancora, conforme sarà consigliato dalla pratica.

Le emulsine domandano anche cure speciali per la loro conservazione. Si conservano in vasi di maiolica non appena preparate, che si chiuderanno col rispettivo coperchio o foglia di stagno o di carta incollata, ad impedire che l'aria penetri, poichè l'olio tende ad assorbire l'ossigeno dall'aria e ad irrancidire, e qualora fossero divenute rancide avrebbero tosto perduta la principale qualità che vi si cerca, cioè la soavità del profumo e la dolcezza del tatto.

EMULSIONE (*chim. gen.*). — Si dà questo nome ai liquidi i quali tengono in sospeso, entro la loro massa, permanentemente o per un tempo lungo, certi corpi in istato di somma divisione., siano solidi, molli o liquidi, e per cui appaiono opalescenti più o meno, come, a cagion d'esempio, è del latte.

Le materie emulsionate talvolta sono in forma di piccolissimi globicini quando siano di consistenza molle o liquida, come la sostanza grassa o burro nel latte, l'olio nell'emulsione di mandorle, e certe resine molli nei sughi delle euforbiacee e delle foglie del fico; altre volte sono in particelle attenuatissime, come di polviscolo, quale è il solfo nella emulsione di esso.

In generale la sostanza emulsionata pare che rimanga sospesa nel liquido non per un'affinità speciale che possegga verso il medesimo, sibbene perchè impedita dal precipitare da qualche altra materia un po' vischiosa, per lo più d'indole colloidale, che si trova in soluzione. Così, a cagione d'esempio, nel latte degli animali i globetti del burro vi rimarrebbero disseminati equabilmente per l'intermezzo della caseina; nell'emulsione di mandorle i globetti dell'olio starebbero sospesi per influenza dell'albumina e della caseina vegetale; nell'emulsione di solfo le particelle di esso non precipiterebbero perchè mantenute suddivise dal solfo pseudo-solubile.

Nondimeno si ha qualche caso di liquidi emulsivi, o che almeno ne hanno l'aspetto, in cui la materia suddivisa resterebbe in tale stato per azione propria, come le particelle di cloruro d'argento e di solfato di barita quando rendono torbida l'acqua pura.

Si crederebbe che le emulsioni dovessero separarsi in liquido limpido e nella materia sospesa col mezzo del dializzatore; ma non è così per tutte, poichè l'emulsione di solfo versata in tale apparecchio passa opalina.

Si hanno emulsioni naturali ed emulsioni artificiali. Sono naturali il latte, certi sughi vegetali, il latte di mandorle e di altri semi oleiferi, come quelli del melone, della canapa, ecc.; sono artificiali l'emulsione di solfo e certi liquidi medicinali che si preparano con materie oleose o resinose, che si suddividono e coll'aiuto d'un intermezzo s'incorporano nell'acqua.

EMULSIONI (*farm.*). — Medicamenti liquidi, di apparenza lattea, che si preparano pestando certi semi oleosi e poi stemperandoli nell'acqua, ovvero incorporando olii o resina con qualche materia appropriata, come sarebbe gomma o tuorlo d'uovo, indi diluendo con acqua.

I farmacologi le distinguono in emulsioni naturali ed in artificiali; le prime sono quelle che si ottengono dai semi oleosi; le seconde quelle che si fanno con adatte manipolazioni.

Le emulsioni naturali più usate sono quelle di mandorle e di semi freddi, oppure semplicemente di semi di melone. Quando si vuole procedere alla loro preparazione si separano talvolta dai semi le loro buccie o gusci, o, se ciò torna difficile, come per quelli di melone, si lasciano, avvertendo solo di lavarli accuratamente affinchè nulla vi rimanga aderente che possa trasfondere un cattivo sapore al prodotto.

Lo sbucciamento delle mandorle si eseguisce con facilità, tenendole immerse nell'acqua ben calda finchè sia rammollita la sostanza glutinosa che fa aderire la buccia alla mandorla, indi si sottopongono le mandorle mondate alla pestazione in mortaio di marmo con pestello di pietra o di legno, aggiungendovi zucchero di quando in quando affine d'impedire che l'olio spremuto sotto i colpi del pestello non si radunì in gocciole di qualche grossezza e così cessi di essere emulsionabile. La giunta dello zucchero si opera eziandio per gli altri semi oleosi e per la stessa ragione che abbiamo detta.

Quanto alle emulsioni artificiali, diremo dei metodi principali che si osservano nella loro preparazione.

1° Si fa una mucilagine di gomma, e vi si aggiunge l'olio a poco a poco, agitando di continuo nel mortaio e con rapidità.

2° Si mescono la gomma in polvere e l'olio, e vi si versa a poco a poco il liquido, agitando sempre con sollecitudine nel mortaio.

3° Si mette la gomma nel mortaio, e le si aggiungono alternamente l'olio e lo sciloppo o l'acqua.

4° Si agitano insieme ad una volta l'olio, la gomma e l'acqua.

L'ultima maniera, stando all'Overbeck, è da preferire dacchè fornisce un prodotto più perfetto, a condizione tuttavolta di usare gl'ingredienti nelle proporzioni adatte, cioè: 2 parti di gomma arabica in polvere; 3 p. di acqua; 4 p. di olio. Si uniscono

Digitized by Google

le tre sostanze ad una volta in modo da farne una poltiglia liquida e si stempera poi col rimanente del liquido.

In fatto, allorchè si adoprano dosi convenienti delle sostanze, la emulsione riesce sempre a bene; qualora poi l'olio fosse in sovrabbondanza, tornerà meglio che si prepari dapprima la mucilagine, indi vi s'incorpori l'olio a poco per volta.

Ma se la gomma giova ad emulsionare gli olii, non produce meno un uguale effetto l'albumina vegetale, tanto che si può introdurre nuova proporzione di olio nella stessa emulsione di mandorle. Quando si preferisce l'albumina per l'emulsionamento, si pigliano od il chiaro od il rosso dell'ovo; ambedue emulsionano ottimamente, meglio ancora di quanto faccia la gomma allorchè si tratta di olii vischiosi e densi, come sarebbe quello di ricino. Negli altri casi tuttavolta si preferisce la gomma, perchè il rosso dell'ovo trasfonde alla composizione un colore ed un sapore che non a tutti è gradito.

Anche il latte in qualche caso è usato per emulsionare, operando esso per la caseina e l'albumina che contiene.

Per le resine fu verificato che il tuorlo d'ovo produce migliore effetto che la gomma, poichè la parte oleosa di esso le rammollisce e giova alla loro suddivisione. Quando fosse resina di scammonea basterebbe la triturazione col latte o coll'emulsione di mandorle.

Allorquando si deve emulsionare una sostanza solida, quali sarebbero la cera e lo spermaceti, non si può far altro che operare in maniera da renderla suddivisa in particelle minutissime, le quali rimangono distribuite in un liquido che le mantenga sospese. Per riuscire all'effetto, si può tritarle lungamente in mortaio insieme colla gomma e collo zucchero, e poscia aggiungervi a poco a poco l'acqua. La mucilagine che si forma colla gomma, a cui dà maggiore densità lo zucchero disciolto, possiede una vischiosità sufficiente per impedire alle particelle cerose di separarsi e di precipitare. Altri usano invece di preparare la mucilagine entro un mortaio scaldato e di aggiungere la sostanza solida in istato di fusione. Se la temperatura della mucilagine supera quella del punto di fusione della sostanza solida, questa vi rimane in piccolissime goccioline come sarebbe di un olio; ma non appena il calore viene mancando, le goccioline si rassodano e si ritorna nelle condizioni dell'emulsione fatta a freddo. Si può agevolare l'operazione coll'aggiunta di una piccola quantità di olio che rammollisce la sostanza solida, ovvero si può adoperare il rosso d'ovo, che fino ad un certo punto produce il medesimo effetto per la parte oleosa contenuta.

Daremo qui alcune ricette di emulsioni tra le più comuni e le più usate.

Emulsione di mandorle.

Mandorle dolci sbucciate . . .	p.	50
Zucchero	»	50
Acqua	»	1000

Si pestano le mandorle con un terzo dello zucchero e qualche gocciola d'acqua in mortaio di marmo; quando la pasta è morbida al tatto si stempera col rimanente dell'acqua e vi si fa sciogliere lo zucchero rimanente, indi si passa per istamigna spremendo.

Alle volte si aggiungono 15 parti di gomma arabica per avere l'*emulsione gommata*, ovvero 15 p. di fior d'arancio per l'unico scopo di aromatizzarla.

Si preparano in modo somigliante e colle dette proporzioni le emulsioni di semi freddi, di pistacchi e di pignoli.

Emulsione purgativa.

Resina di gialappa	p.	4
Scammonea	»	3
Zucchero	»	230
Emulsione di mandorle	»	1220
Tintura di cedro		qualche goccia

Emulsione di guaiaco.

Resina di guaiaco	centigr.	50
Gomma arabica	gr.	4
Acqua.	»	125

Emulsione di cera.

Gomma arabica	gr.	24
Cera gialla	»	24
Sciroppo di zucchero	»	192
Acqua	»	250

Si fa mucilagine colla gomma e 50 grammi di acqua bollente in mortaio scaldato, vi si aggiunge la cera fusa e si agita rapidamente; in appresso si aggiunge lo sciloppo a poco a poco e poi l'acqua rimanente.

Un'altra maniera di preparare questa emulsione consiste nel prendere

Cera gialla	gr.	24
Olio di mandorle dolci	»	24
Acqua d'orzo	»	1000
Rossi d'uovo	num.	6

Si fa liquefare la cera nell'olio; si stemperano i rossi d'ovo con un poco d'acqua calda, in mortaio scaldato, avvertendo che la temperatura non superi il grado della coagulazione; si aggiunge in una sola volta la cera coll'olio ai tuorli e si batte con vivacità; si stempera a poco a poco col decotto d'orzo.

Digitized by Google

Emulsione trementinata.

Essenza di trementina	gr.	16
Tuorlo d'uovo	nom.	1
Emulsione di mandorle	gr.	125
Sciloppo di corteccia d'aranci . .	»	64
Essenza di cannella	qualche goccia	

Si comincia dallo stemperare l'essenza di trementina nel rosso d'ovo, indi si aggiungono a poco a poco l'emulsione di mandorle e lo sciloppo.

EMULSIONI (*prof.*). — Preparati che si usano come buoni cosmetici, in ispecie per addolcire la pelle, nettarla, renderla brillante e conservarla. Hanno l'aspetto bianco ed opaco del latte, e la consistenza liquida; per prepararle occorrono molte precauzioni, perchè tendono ad alterarsi facilmente, nè si potrebbe tenerle che per breve tempo per lo spaccio quotidiano. Quando si sono guastate ed in modo speciale quando fermentarono è necessario gettarle via.

Emulsione o latte di rose.

Mandorle dolci, sbucciate . .	gr.	250
Acqua di rose	litri	1,13
Alcole di 60° centesimali . .	»	0,14
Essenza di rose	gr.	1,77
Cera bianca	»	14
Spermaceti	»	14
Sapone di olio	»	14

Si raschia il sapone e si mette in catino che si scalda al bagno maria, aggiungendovi da 60 a 80 grammi di acqua di rose. Quando il sapone è sciolto compiutamente vi si aggiungono la cera e lo spermaceti in pezzetti, lasciando che si liquefacciano lentamente e vadano assimilandosi in parte col sapone, agitando di tempo in tempo. Mentre si fa quest'operazione, si devono sbucciare le mandorle in altro lato, e mondarle da tutto ciò che vi apparisce di guasto, pestandole poscia in mortaio ben pulito e facendo zampillare l'acqua di rose a poco a poco sulla pasta, entro catino sottoposto, e dimenando con una specie di mazzuola a lungo manico. Allorchè l'emulsione è fatta, si passa per mussolina lavata in precedenza, senza spremere, e si versa nel recipiente.

Dopo ciò si versa la mescolanza del sapone entro il mortaio, e vi si fa zampillare sopra l'emulsione di mandorle agitando accuratamente affine d'incorporarle ben bene. Cadute le ultime goccie dell'emulsione nel mortaio, si versa l'alcole, in cui fu sciolta l'essenza, nel recipiente o secchiello mentovato, d'onde si fa cadere con lentezza, mescendo di continuo, acciò s'amalgami omogeneamente cogli altri ingredienti. Se l'alcole fosse aggiunto in fretta farebbe coagulare il liquido, sconcio che si deve evitare; come pure si deve evitare che la temperatura della mescolanza non s'inalzi di troppo, e perciò si manterrà raffreddato il mortaio. In ultimo si passerà per mussolina, ricevendolo in bottiglia avente una chiavetta al fondo, all'altezza di 5 millimetri circa dal fondo suddetto. Scorse ventiquattr'ore di quiete, si caverà fuori aprendo la chiavetta, distribuendolo in bottiglie, che poi si tapperanno, e dove si potrà conservare per lungo tempo inalterato, qualora la preparazione sia stata condotta colle necessarie avvertenze.

Il modo d'operare qui descritto è usato anche per le altre emulsioni di cui daremo le ricette.

Emulsione di mandorle amare.

Mandorle amare bruciate	gr.	285
Acqua stillata o di rose.	litri	1,13
Alcole di 60° centesimali	»	0,40
Essenza di mandorle amare . . .	gr.	0,44
Essenza di bergamotto	»	3,54
Cera, spermaceti, olio di mandorle dolci, sapone d'olio (per ciascuno) .	»	0,14

Emulsione di sambuco.

Mandorle dolci sbucciate	gr.	113
Acqua di fiori di sambuco	litri	0,56
Alcole di 60° centesimali	gr.	226
Olio di fiori di sambuco preparato per macerazione	»	14
Cera, spermaceti, sapone (per ciascuno)	»	14

Emulsione di tuberosa.

Mandorle dolci sbucciate	gr.	226
Acqua di rose	litri	0,56
Sugo di radice di macerone (dente di leone)	gr.	28
Spirito di tuberosa	»	226
Olio verde, cera, sapone d'olio (per ciascuno)	»	56

Il sugo di macerone sarà spremuto di fresco e versato nel mortaio sulle mandorle pestate insieme coll'acqua e collo spirito di tuberosa.

Emulsione o latte di cocomeri.

Mandorle dolci sbucciate	gr.	113
Sugo di cocomeri	litri	0,56
Alcole di 60° centesimali	gr.	226
Olio verde, cera, sapone d'olio (per ciascuno)	»	7

Si fa bollire il sugo di cocomeri per mezzo minuto, si raffredda al più presto possibile, si passa per mussolina fitta e si procede nel modo consueto.

Digitized by Google

Emulsione o latte di pistacchi.

Pistacchi	gr.	85
Acqua di fiori d'arancio	litri	0,42
Sapone di palma, olio verde, cera, spermaceti (per ciascuno)	gr.	28

Latte virginale.

Acqua di rose	litri	1,13
Tintura del Tolù o di belzoino	gr.	14

Si aggiunge a poco a poco l'acqua alla tintura, e se ne ha un liquido lattiginoso che dura per molti anni inalterato. Qualora si operasse all'inverso, cioè versando la tintura nell'acqua, se ne avrebbe un precipitato fioccoso, difficile da mantenere sospeso nel liquido.

La tintura di Tolù o di belzoino si fa con 125 gr. dell'uno o dell'altro, ed un litro di spirito di vino.

Valendosi di acque aromatiche in cambio dell'acqua semplice, e di una o dell'altra delle due tinture, si hanno latti virginali con diversi profumi.

Anche la glicerina si usa per farne cosmetici di lavacro, e diamo una ricetta molto decantata:

Acqua di fiori d'arancio	litri	4,54
Glicerina	gr.	226
Borace	»	28

ENANTICA RESINA (*chim. gen.*). — Nome dato da Gerding ad un principio particolare, di azione narcotica, che estrasse dall'enanto fistoloso. Per ottenerlo si prende la pianta fresca (che esala odore viroso), e si tratta con alcole di 80° centesimali. Si precipita la clorofilla col mezzo dell'acetato di piombo; si precipita coll'idrogeno solforato l'eccedenza del piombo; si concentra il liquido all'ottavo del volume primitivo. Di mano in mano che la concentrazione procede innanzi, si depone una materia di aspetto resinoso, avente odore narcotico e che si attacca ai diti aderendovi con forza.

Tale resina è insolubile nell'acqua, pochissimo solubile nell'alcole freddo; solubile per 1 parte in 12 p. di alcole a 50° c., solubile nell'acido acetico; insolubile negli acidi cloridrico e solforico; distruggibile dall'acido nitrico. Contiene azoto tra i suoi elementi.

In soluzione alcolica fornisce un bel precipitato giallo e cristallino col bicloruro di platino, e bianco col bicloruro di mercurio. Dall'ammoniaca è precipitata in fiocchi bruni; dagli acidi solforico e cloridrico in polvere bianca.

Il precipitato bruno che fa deporre l'ammoniaca possiede le qualità della resina enantica, e solo ne differisce per l'aspetto fisico.

Da 10 chilogr. della pianta ebbe da 4 a 5 grammi della resina; la quale è venefica, poichè ne bastarono 5 centigr. per produrre il vomito replicatamente.

ENANTICO ACIDO (*chim. gen.*). — Liebig e Pelouze nel 1836 dai residui della distillazione del vino hanno ottenuto una sostanza a cui credettero fosse dovuto l'aroma speciale dei vini. Lo dissero *etere enantico*, dal greco οἶνος, vino, e ἄνθος, fiore; e l'acido che si ricavò da quest'etere si chiamò quindi acido enantico. Mülder confermò in parte i lavori di Liebig e Pelouze. Dellfs in seguito ritenne che l'acido enantico fosse identico coll'acido pelargonico e quindi considera l'etere enantico identico col pelargonato d'etile; diffatti in quanto all'analisi elementare e alle proprietà generali vi si scorge pochissima differenza.

Dalle ricerche di Fischer (1860) eseguite nel laboratorio di Fresenius risulta che l'acido enantico di Liebig non esiste, ma costituisce una miscela di acido *caprilico* e *caprico*. Altri chimici in seguito, fra i quali Faget, estrassero dai residui della distillazione delle feccie di vino varie sostanze, quali l'alcole eptilico o enantilico, caprilico, ecc., senza rinvenirvi il così detto etere enantico. Recentemente Grimm, che analizzò l'olio proveniente dalla distillazione delle feccie di certi vini ungheresi, vi rinvenne gli acidi caprilico e caprico, con piccole quantità di acido enantilico e pelargonico; i quali acidi vi esistevano in gran parte allo stato di eteri amilici.

Che all'etere enantico non sia dovuto l'odore speciale o il *bouquet* dei vini, si argomenta anche dal fatto che l'odore ed il sapore dei vini varia secondo le differenti specie di vino; e quindi il loro aroma non può esser dovuto ad un'unica sostanza. Dumas, ed in seguito Maumené, per esperienze dirette, provarono che il così detto *bouquet* dei vini proviene da eteri di varii acidi grassi, come: valerianato d'amile, butirrato d'etile, ecc. Però, secondo Maumené e qualche altro, l'etere enantico è quello che comunica al vino, non il *bouquet* (abboccato de' vini) proprio a ciascun terreno, ma quell'odore vinoso caratteristico, comune a tutti i vini in grado più o meno marcato.

Sebbene dunque l'*acido enantico* sia probabilmente una miscela di varii acidi, pure, non essendo ancora ben definita la quistione, ne diremo qualche parola.

Acido enantico, $C^{14}H^{28}O^{4}$. — Pelouze e Liebig ottengono l'acido enantico decomponendo l'etere enantico con un alcali e scomponendo il prodotto con acido solforico. Si lava con acqua calda e si essicca sul cloruro di calcio od esponendolo nel vuoto sopra l'acido solforico.

Alla temperatura di 13°,2 è incoloro e di consistenza butirrosa, ma ad una temperatura superiore fonde e forma un olio incoloro senza odore e sapore, solubile in etere ed alcole. Si scioglie facilmente negli alcali caustici e ne' carbonati alcalini; bolle a circa 300°.

Digitized by Google

Sottomesso a distillazione secca perde una molecola d'acqua e si trasforma in un'anidride.

L'acido enantico sembra bibasico. Gli enantati si scompongono facilmente e si ottengono difficilmente allo stato puro.

Il *sale di potassio acido*, $C^{14}H^{27}KO^3$, si ottiene neutralizzando a caldo l'acido enantico con potassa; per raffreddamento si depone in una massa pastosa formata di finissimi aghi.

Il *sale di sodio neutro*, $C^{14}H^{26}Na^2O^3$, come il sale di potassio.

I sali di *piombo*, *rame* e *argento* sono masse amorfe che all'analisi fornirono risultati differenti a Dellfs e a Liebig.

Enantato d'etile (etere enantico), $C^{18}H^{36}O^3$. — Sottomettendo a distillazione una grande quantità di vino, si ottiene alla fine dell'operazione una piccola quantità di quest'etere. Si raccoglie in più grande quantità distillando la feccia di vino, specialmente quella che si depone al fondo dei tini dopo che ha incominciato la fermentazione (Liebig e Pelouze).

Si prepara quest'etere distillando la feccia di vino con metà il suo volume d'acqua, avendo l'avvertenza che non si carbonizzi la materia. Il prodotto greggio contiene un poco d'acido enantico che si toglie con carbonato di sodio. Lo si rettifica e si essicca sul cloruro di calcio (Liebig e Pelouze).

È un liquido oleoso di odore vinoso estremamente forte; il suo sapore è affatto disaggradevole. Si scioglie facilmente in alcole ed etere, non nell'acqua. Densità = 0,862 (L. e P.); e, 8725 a 15°,5 (Dellfs). Bolle a 225-230° (L. e P.); 224° (Dellfs). Densità di vapore = 9,8 (Liebig); 7,04 (Dellfs); calcolata 6,45. I risultati delle analisi, secondo Dellfs, concordano meglio colla formola del pelargonato di etile, $C^9H^{17}(C^2H^5)O^3$.

I carbonati alcalini non l'alterano, ma gli alcali caustici lo decompongono rapidamente in enantato ed alcole etilico.

Malaguti (1849) ha studiato i derivati clorurati di quest'etere.

Per l'azione del cloro sull'etere enantico si sviluppa molto acido cloridrico e si ha un liquido sciropposo, poco solubile nell'alcole, di odore aggradevole, di sapore amaro; densità = 1,2912 a 16°. Secondo le analisi di Malaguti, si considera come etere *enantico ottoclorurato*, $C^{14}H^{22}Cl^8O^3$.

Quest'etere clorurato sciolto nella potassa fornisce, cogli acidi minerali, acido acetico e un precipitato oleoso, incoloro, inodoro, di sapore disaggradevole, reazione acida, e sembra costituire l'acido *enantico quadriclorato*, $C^{14}H^{24}Cl^4O^3$, formato secondo l'equazione seguente (Malaguti):

$$C^{14}H^{22}Cl^8O^3 + 4H^2O = C^{14}H^{24}Cl^4O^3 + 2C^2H^4O^2 + 4HCl.$$

Quest'acido clorurato si decompone avanti di entrare in ebollizione; forma dei sali che si scompongono durante i lavaggi (Malaguti).

Se si scalda un miscuglio di alcole metilico, acido solforico concentrato e acido enantico si forma l'etere metilenantico, $C^{14}H^{26}(CH^3)^2O^2$.

Anidride enantica (enantide), $C^{14}H^{26}O^3$. — Si forma per la distillazione secca dell'acido enantico. Comincia a bollire a 260°, ma a 295° dà indizii di decomposizione. Fonde a temperatura maggiore che non l'acido enantico e si solidifica a 31°.

ENANTILACETONE, $C^{13}H^{26}O = C^6H^{13}.CO.C^6H^{13}$ (sin. *Enantilone*) (*chim. gen.*). — Si produce per la distillazione secca dell'enantilato di calcio; il liquido ottenuto è purificato per distillazioni frazionate. Si raccoglie la parte bollente sopra 245°, che è un liquido il quale si solidifica nel recipiente. Il prodotto solido si fa cristallizzare dall'alcole e si purifica di nuovo per distillazioni frazionate (Uslar e Seekamp, 1858). Fittig (1861) l'ha rinvenuto fra i prodotti della distillazione dell'aldeide eptilica (enantilica) colla calce. Evidentemente in questo caso proviene dall'enantilato di calcio che si era formato nella reazione.

Cristallizza in larghe lamine incolore, fusibili a 30° (30°,5 Fittig); bolle a 264°. Densità = 0,825 a 30°.

ENANTILAMMIDE, $C^7H^{13}O.AzH^2$. = $\begin{matrix} C^6H^{13} \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}$ (*chim. gen.*). — Prodotta per l'azione dell'ammoniaca sull'anidride enantilica.

Si scioglie nell'alcole diluito e bollente, da cui cristallizza in piccole pagliette. Alle volte la cristallizzazione comincia un certo tempo dopo il completo raffreddamento della soluzione (Chiozza e Malerba, 1854).

ENANTILE, $C^7H^{13}O$ (*chim. gen.*). — Gruppo monovalente che funziona nell'acido enantilico, o radicale ipotetico dell'acido enantilico.

ENANTILE (CLORURO D'), $C^7H^{13}O.Cl$. (*chim. gen.*). — Ottenuto distillando l'acido enantilico con percloruro di fosforo. È decomposto dall'acqua in acido idroclorico e acido enantilico (Cahours).

ENANTILE (IDRURO D'). *Vedi* EPTILICA ALDEIDE.

ENANTILENE. *Vedi* EPTILENE.

ENANTILICA ALDEIDE. *Vedi* EPTILICA ALDEIDE.

ENANTILICA ANIDRIDE, $(C^7H^{13}O)^2O$ (*chim. gen.*). — Ottenuta da Chiozza e Malerba (1854) per l'azione dell'ossicloruro di fosforo sull'enantilato di potassio. È un olio limpido, di densità = 0,92 a 11°, di odore analogo a quello dell'acido caprilico. L'ammoniaca concentrata la converte in enantilammide.

Digitized by Google

Anidride benzoenantilica, vedi in quest'Opera, vol. III, pag. 124.

Anidride cuminoenantilica, vedi in quest'Opera, vol. V, pag. 345.

ENANTILICO ACIDO (sin. *acido azoleico* di Laurent, *acido aboleico* di Berzelius), $C^7H^{14}O^2 = \begin{matrix} C^6H^{13} \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ (*chim. gen.*). — Acido grasso corrispondente all'alcole eptilico.

Scoperto da Laurent (1837) ossidando l'acido oleico coll'acido nitrico concentrato, e l'ebbe allo stato impuro mescolato con gli acidi *adipico*, *pimelico*, ecc. Bromeis, ripetendo le esperienze di Laurent, arrivò pressapoco agli stessi risultati. Tilley (1844), che l'ottenne ossidando l'olio di ricino con acido nitrico, gli diede il nome d'acido *enantilico* perchè, almeno nella composizione, sembrava avere qualche rapporto coll'acido *enantico* di Liebig e Pelouze.

Fu ottenuto in seguito da Limpricht ossidando il *metilbutirrone* ed il *butilbutirrone*; e da Arzboecher per l'ossidazione dell'olio di ricino con acido cromico. Si trova in piccola quantità nei residui della distillazione dell'olio proveniente dalle feccie del vino (Grimm 1871).

Per prepararlo si scalda al bagno di sabbia in una storta una miscela di 1 parte d'olio di ricino con 2 p. d'acido nitrico diluito di due volumi d'acqua. Appena la mescolanza è calda havvi un violento sviluppo di gas, che costringe a ritirare la storta dal fuoco sino a che la reazione siasi rallentata. In seguito la reazione procede più lentamente e si continua la operazione per più giorni. Si toglie la storta quando cessa lo sviluppo dei vapori nitrosi. Nel recipiente si trova dell'acido nitrico, acqua ed acido enantilico. Nella storta rimane un liquido acido che nuota sopra uno strato grasso; si decanta il liquido, si lava il grasso e si sottomette questo ad un'altra distillazione con molt'acqua, avendo cura di aggiungerne di quando in quando finchè l'acqua che passa alla distillazione trasporta una sostanza oleosa. Nella storta rimangono acidi suberico ed ossalico (Tilley).

I liquidi distillati contengono acido enantilico che si rettifica con acqua, perchè distillato a solo si altererebbe in parte; lo si secca sull'anidride fosforica e non sul cloruro di calcio, che ne scioglierebbe una parte.

Bussy prepara l'acido enantilico ossidando l'aldeide enantica con acido nitrico nel modo seguente: si distilla 1 parte d'enantol con 2 p. d'acido nitrico diluito di due volumi d'acqua. L'olio distillato si decanta dall'acqua acida, si satura con uno sciolto di idrato baritico e si evapora sino a cristallizzazione. Il sale di bario viene scomposto con acido solforico o fosforico, e l'acido enantilico si separa alla superficie in forma di un liquido incoloro. Il residuo della storta si lava con acqua che toglie gli acidi ossalico e nitrico e quindi si satura con barite per avere enantilato di bario che si scompone come fu detto più sopra.

Si ottiene l'acido enantilico ossidando anche l'aldeide enantilica con acido cromico (Brazier e Gossleth) o l'alcole eptilico con bicromato di potassio e acido solforico (Schorlemmer). Si forma pure ossidando con acido nitrico la *cera della Cina* (Buckton), l'acido *azelaico* e lo *spermaceti* (Arppe) ed il *metilenantol*, $C^7H^{13}O,CH^3$ (Petersen, 1861).

Cahours preparò l'acido enantilico scomponendo il cianuro di essile con potassa:

$$C^6H^{13}.CAz + KHO + H^2O = AzH^3 + \underbrace{C^6H^{13}.CO.OK}_{\text{enantilato di potassio.}}$$

L'acido enantilico è un liquido oleoso, incoloro, trasparente, d'odore aromatico e sapore pungente. Rifrange bene la luce. Landolt trovò per indice di rifrazione $n = 1,4192$ relativamente al raggio $\mu\alpha$ dello spettro dell'idrogeno; l'energia rifrattiva specifica è $= 0,4569$ dedotta dalla formola $\frac{n_\alpha - 1}{d}$ essendo $d = 0,9175$. Pochissimo solubile nell'acqua, solubile in alcole, etere ed acido nitrico, dal quale è precipitato per l'aggiunta d'acqua. Brucia con fiamma chiara. Comincia bollire a 148° ma in seguito annerisce e si scompone in molti prodotti empireumatici (Tilley). Secondo Strecker, bolle a 212°, e secondo Stäheler, bolle a 218° ed ha la densità $= 0,9167$ a 24°. Non solidifica a —17°.

Secondo Schorlemmer (1872) l'alcole eptilico primario, bollente a 170-172°, fornisce per ossidazione un acido enantilico bollente a 219-222°.

L'acido enantilico distillato in presenza d'un eccesso di barite fornisce *idruro d'essile* bollente a 58° (Riche, 1860):

$$C^7H^{14}O^2 + BaH^2O^2 = BaCO^3 + H^2O + C^6H^{14}.$$

Secondo Cahours, distillato con eccesso di *calce e potassa* fornisce i carburi gasosi C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8 e una miscela degli stessi carburi liquidi C^nH^{2n}.

Col percloruro di fosforo fornisce il *cloruro di enantile*, $C^7H^{13}O,Cl$.

Enantilati.—A metallo monovalente, $C^7H^{13}O.OM'$; a metallo bivalente, $(C^7H^{13}O^2)^2M''$.

Enantilato di potassio. Si ottiene neutralizzando l'acido enantilico con carbonato di potassio. Solubile in acqua, non cristallizzabile. Una soluzione concentrata di questo sale, decomposta dalla corrente elettrica di sei coppie Bunsen, fornisce idrogeno, anidride carbonica, essile ed un carburo $C^{12}H^{24}$ bollente a 170° (Brazier e Gossleth).

Digitized by Google

L'*enantilato di bario* si prepara coll'acido enantilico e l'acqua di barite come fu detto. È in forma di belle lamine solubili in 57 parti d'acqua a 23° (Bussy), solubili in alcole, non nell'etere.

L'*enantilato di calcio*, preparato come il sale di potassio, è solubile nell'acqua, e per distillazione fornisce l'*enantilone* (*vedi*).

Il *sale di rame* cristallizza in aghi verdi, solubili nell'alcole e poco nell'acqua. Si prepara trattando l'acido enantilico con acetato di rame.

Il *sale di piombo*, precipitato dalla soluzione del sale potassico con acetato neutro di piombo, è una polvere gialla solubile nell'alcole bollente, da cui si separa in belle scaglie.

Il *sale d'argento* si prepara precipitando con nitrato d'argento l'enantilato d'ammonio. È una polvere insolubile nell'acqua, che distillata fornisce acido enantilico e una materia solida che cristallizza in aghi dall'alcole.

Enantilato d'etile, $C^7H^{13}O.OC^2H^5$. Si ottiene disciogliendo l'acido enantilico nell'alcole assoluto e facendovi passare una corrente di acido idroclorico. Si aggiunge alla mescolanza del carbonato di potassio per neutralizzare l'acido libero e si distilla. Si dissecca sul cloruro di calcio e si rettifica in una corrente d'anidride carbonica (Tilley, 1844).

È un liquido incoloro, più leggero dell'acqua, di odore aromatico aggradevole, di sapore dolciastro disaggradevole. Insolubile in acqua, ma si scioglie facilmente in alcole ed etere. Brucia con fiamma fuliginosa. Per raffreddamento si rapprende in massa cristallina.

Enantilato di fenile, $C^7H^{13}O.OC^6H^5$. Si produce per l'azione del cloruro d'enantile sul fenolo. È un liquido bollente a 275-280° (Cahours).

Costituzione e isomeria. — Sono ammissibili per l'acido enantilico numerose modificazioni isomeriche.

Se si considera l'alcole eptilico dell'olio di ricino come *normale*, allora l'acido che ne deriva avrebbe per formola:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Schorlemmer ossidando l'alcole primario, che ha ottenuto dall'idruro d'eptile normale, conseguì un acido enantilico che senza dubbio è normale; bolle a 219-222°. Questo punto d'ebollizione confrontato con quello dell'acido valerianico normale (184-185°) e con quello dell'acido caproico normale (204°), concorda colla legge di H. Kopp. Schorlemmer considera l'acido che ha ottenuto come identico coll'acido enantilico dell'olio di ricino.

Frankland e Duppa (1866), per l'azione del sodio e dell'ioduro d'isoamile sull'etere acetico, ottennero l'acido isoamilacetico, il quale evidentemente ha la formola:

$$\begin{array}{c} CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH. \end{array}$$

Frankland e Duppa riguardavano quest'acido come identico, forse, coll'acido enantilico ottenuto da Cahours dal cianuro d'essile e con quello dell'olio di ricino.

Acido isoamilacetico, $\begin{array}{c} C^6H^{13} \\ | \\ CO.OH \end{array}$. — Per prepararlo si fa bollire per più ore una miscela di etere sodacetico con ioduro d'amile; il sodio è convertito in ioduro di sodio, e per l'aggiunta d'acqua si separa nello strato superiore un olio che si decanta. Questo prodotto greggio, essiccato su cloruro di calcio, si sottomette a distillazione frazionata raccogliendo ciò che passa a 170-190°, che si decompone con potassa alcolica. Con ciò si scompongono l'etere isoamilacetico e molti prodotti secondarii, e si forma l'isoamilacetato potassico che si distilla insieme ad acido solforico diluito. Sul prodotto distillato nuota un acido oleoso che ha odore d'acido enantilico, e che fu trasformato in sale ammonico argentico e baritico. Si forma secondo l'equazione seguente:

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH^2.Na \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{etere sodacetico}} + C^5H^{11}I = NaI + \underbrace{\begin{array}{c} CH^2.C^5H^{11} \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{etere isoamilacetico.}}$$

ENANTILICO ALCOLE. *Vedi* EPTILICO ALCOLE.

ENANTO CROCEO o ZAFFERANATO (*chim. gen.*). — Pianta detta da Linneo *œnanthe crocata*, che cresce in varie regioni d'Europa nei luoghi paludosi e sul margine degli stagni. Ha stelo cilindrico, alto circa un metro, cannellato, fistoloso, di colore verde rossigno, ramoso, con foglie grandi, fiori di un bianco carnicino, radici in tubercoli oblunghi, fascicolati, stretti insieme e sprofondati perpendicolar-

Digitized by Google

mente nel terreno. Da tutte le parti, tagliandole, geme un sugo latteo, che piglia colore di zafferano all'aria, ed è un gagliardo veleno. Le radici hanno sapore dolcigno, aromatico, non isgradevole, onde i pericoli che siano mangiate quando se ne ignora la forza attossicante. Nel caso in cui taluno se ne fosse cibato, si manifesta immediatamente un calore urente in gola, nausee, vomiti, cardialgia, vertigini, delirii, convulsioni violente, e la morte se non si soccorre a tempo il paziente. Si deve procurare immediatamente di eccitare il vomito per sottrarre dallo stomaco ciò che vi rimane del veleno, aggiungere l'azione dei lassativi, applicare poscia cataplasmi ammollienti sull'epigastrio, amministrare bibite copiose, acidulate e gasose, con pozioni eteree, ecc.

Ad. Vincent fece l'analisi dei tubercoli, che non riscontrò eguali, per le diverse varietà dell'enanto croceo, essendo colorati diversamente. Quelli a lati porporini contenevano:

Acqua	71,300
Fecola	9,620
Parenchima e materia fibrosa . .	16,400
Materia estrattiva	2,100
Materia resinoide, solubile nell'alcole e nell'etere, precipitabile dall'acqua	0,144
Olio volatile (qui si dà la media di più analisi)	0,006
Perdita	0,430
	100,000

Inceneriti i tubercoli, trovò nelle ceneri dei fosfati, dei carbonati e dei solfati a base di calce e di potassa, con traccie di cloruro di potassio e di perossido di ferro.

Cercatovi un principio alcaloido, non vi fu riscontrato. Vincent opina che la forza venefica dell'enanto croceo derivi dal sugo gommo-resinoso insieme coll'olio essenziale. A conferma dell'azione letale già nota, raccolse la storia di tre soldati, i quali per averne mangiato soffersero sì gravemente, che uno di essi rimase cadavere.

ENANTOLE. *Vedi* EPTILICA ALDEIDE.

ENANTOTIALDINA, $C^{24}H^{43}NS^2$ (*chim. gen.*). — Questo composto solforato, omologo della tialdina, fu scoperto da U. Schiff (1868) in occasione delle sue importanti ricerche sulle ossialdine e tialdine.

Si prepara facilmente nel modo che segue: si mescola l'aldeide enantilica, pura, bollente a 151° e di recente rettificata in una corrente di anidride carbonica, con 10 a 15 volumi di solfuro d'ammonio concentrato e puro. Alla superficie si osserva subito separazione d'acqua. Si chiude ora il vaso con turacciolo di sughero e si agita il liquido. Havvi forte sviluppo di calore e l'aldeide enantilica è quasi totalmente trasformata. Dopo raffreddamento si aggiunge poca ammoniaca e si satura di nuovo con acido solfidrico, lasciando il liquido un giorno a sè, coll'avvertenza di scuoterlo frequentemente; così la trasformazione è completa. Separato lo strato oleoso, si lava con acqua, si essicca sul cloruro di calcio e si libera dall'acido solfidrico con una corrente di anidride carbonica. Per conoscere la purezza del composto, si agita con acido cloridrico diluito per circa dodici ore continue, nel qual caso è trasformato in una massa bianca cristallina. Se l'aldeide enantilica non è pura o il trattamento non fu completo, si ottiene coll'acido cloridrico una massa più o meno molle.

L'equazione seguente spiega il suo modo di formazione:

$$\underbrace{3C^7H^{14}O}_{\text{enantole.}} + AzH^3 + 2H^2S = C^{24}H^{43}AzS^2 + 3H^2O$$

L'enantotialdina è un olio incoloro di densità = 0,896 a 24°, di odore agliaceo speciale, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole, neutro alle carte reattive. Distilla con iscomposizione. L'enantotialdina ha proprietà basiche e forma dei sali cogli acidi energici.

Il *cloridrato*, $C^{24}H^{43}AzS^2HCl$, è cristallizzato in lunghi aghi incolori, fusibili.

Il *solfato*, $(C^{24}H^{43}AzS^2)^2,H^2SO^4$, è una massa cristallina bianca, che col cloruro di bario a caldo si trasforma in solfato baritico e cloridrato di enantotialdina.

L'enantotialdina reagisce energicamente sul nitrato d'argento polverizzato, si produce una deflagrazione e la massa diviene incandescente sviluppando dell'enantole. Con il nitrato, il cloruro e l'ossido giallo di mercurio e il perossido di piombo si produce grande inalzamento di temperatura.

La soluzione d'acido solforoso e l'acqua ammoniacale rigenerano l'enantole:

$$C^{24}H^{43}AzS^2 + 3H^2O + AzH^3 = 3C^7H^{14}O + 2(AzH^4.HS).$$

Scaldata in tubi chiusi a 110° con soluzione acquosa concentrata d'acido solforoso, fornisce aldeide enantica e ossisolfuro di diseptene:

$$C^{24}H^{43}AzS^2 + 2SO^2 + 2H^2O = C^7H^{14}O + C^{14}H^{28}OS + HAzH^4SO^4 + 2S.$$

Con iodo e acido iodidrico si hanno prodotti iodati.

L'enantotialdina scaldata a 160°, in tubi chiusi, con aldeide enantilica fornisce l'*enantossaldina* ed ossisolfuro di diseptene:

Digitized by Google

$$\underbrace{C^{21}H^{43}AzS^{3}}_{\text{enantotialdina}} + 4C^{7}H^{14}O = 2C^{14}H^{28}OS + \underbrace{C^{21}H^{41}AzO}_{\text{enantossialdina.}} + H^{2}O$$

L'ioduro d'etile si combina coll'enantotialdina; ma a 100° vi ha decomposizione profonda. L'ioduro di metile a 110° produce decomposizione.

L'anilina agisce energicamente sull'enantotialdina a 110°, e il solfo è eliminato sotto forma di acido solfidrico. Scaldando una molecola di enantotialdina e due molecole di anilina, si forma la *diseptene-difenammina* ed ossisolfuro di diseptene:

$$2C^{21}H^{43}AzS^{3} + 4C^{6}H^{7}Az + H^{2}O = 2Az^{2}\left\{\begin{matrix}2C^{7}H^{14}\\2C^{6}H^{5}\end{matrix}\right. + C^{14}H^{28}OS + 2AzH^{3} + 3H^{2}S.$$

L'ossisolfuro di diseptene, in questo caso, è un prodotto secondario; se s'impiega un eccesso d'anilina, allora si forma quasi solamente la *diseptene-difenammina*:

$$2C^{21}H^{43}AzS^{3} + 6C^{6}H^{7}Az = 3Az^{2}\left\{\begin{matrix}2C^{7}H^{14}\\2C^{6}H^{5}\end{matrix}\right. + 2AzH^{3} + 4H^{2}S.$$

Se in questa reazione s'impiega invece un eccesso di enantotialdina, si forma allora il carburo $C^{7}H^{12}$ (*vedi* EPTILIDENE) e diseptendifenammina:

$$C^{21}H^{43}AzS^{3} + 2C^{6}H^{7}Az = Az^{2}\left\{\begin{matrix}2C^{7}H^{14}\\2C^{6}H^{5}\end{matrix}\right. + C^{7}H^{12} + AzH^{3} + 2H^{2}S.$$

Il percloruro di fosforo agisce difficilmente sull'enantotialdina con formazione del cloruro $C^{7}H^{14}Cl^{2}$ e di un olio solforato (Schiff).

Lo Schiff, nel 1868, diede la formola di costituzione seguente per l'enantotialdina:

$$Az\left\{\begin{matrix}C^{7}H^{14}.SH\\C^{7}H^{14}.SH\\C^{7}H^{13}.\end{matrix}\right.$$

essendo quella della tialdina =

$$Az\left\{\begin{matrix}C^{2}H^{4}.SH\\C^{2}H^{4}.SH\\C^{2}H^{3}.\end{matrix}\right.$$

ENARGITE (sin. *Guayacanite*) (*chim. miner.*). — Spetta al gruppo dei solfo-arseniuri. Cristallizza nel sistema ortorombico, con una facilissima sfaldatura; talvolta è granulare od amorfo. Durezza = 3; peso specifico 4,3. Lucentezza metallica. Colore grigio cupo di ferro; fragile. Nel tubo chiuso decrepita e svolge un sublimato sulfureo; a temperatura più elevata si fonde e si sublima solfuro di arsenico. Al cannello, sul carbone, si fonde, ed il minerale torrefatto finisce col ridursi in un globulo di rame. Analisi di una varietà del Chilì, dovuta a Field:

Solfo	31,82
Arsenico	19,14
Rame	48,50

con traccie di ferro e di argento.

Si trova in varie miniere della Cordigliera del Perù, del Chilì, a Coquimbo, alla Nuova Granada, al Messico, ed a Chesterfield negli Stati Uniti.

ENCAUSTI (*chim. tecn.*). — Composizioni che contengono cera fra i loro ingredienti, e che si usano per dare il lucido ai mobili ed ai pavimenti di legno o di quadrelli.

L'*encausto per pavimenti* si prepara collo sciogliere una parte di bella potassa del commercio (carbonato di potassa grezzo) in 20 a 30 parti di acqua, scaldando ed aggiungendovi 8 parti di cera gialla, tagliata in pezzettini, facendo bollire per venti minuti, sempre agitando, poi togliendo il recipiente dal fuoco. Se ne ha un liquido denso, od avente la consistenza del miele fluido, conforme sia stata la proporzione dell'acqua in cui si sciolse la potassa, e che si stende sui pavimenti con pennello da dipingere, o meglio con un pezzo di tela legato a capo di un bastone, perchè l'alcalinità dell'encausto corrode le setole del pennello. A termine di qualche tempo si secca, ed in allora si liscia con ispazzola.

Fu trovato che una tenue quantità di nitro gli trasfonde maggiore lucentezza, senza che se ne sappia la ragione.

Si tentò di sostituire il carbonato di soda a quello di potassa, ma senza buono effetto, essendo troppo duro il sapone che si forma colla soda, e non pigliando un bel lucido quando si frega colla spazzola.

Per altra ricetta si prendono 1250 parti di cera gialla, 165 di sapone bianco, e si fondono insieme; indi si aggiungono 125 p. di carbonato di potassa ed a poco a poco 4000 p. di acqua calda, e si fa cuocere.

Per una terza ricetta: 1000 p. di cera gialla che si fa liquefare, aggiungendovi poi 120 p. di litargirio polverizzato, indi si agita e si lascia raffreddare. Nel giorno seguente si prendono 500 p. della cera litargirata e si stemprano in 1000 p. di essenza di trementina.

Un terzo encausto per pavimenti si prepara con

Cera gialla	p.	500
Carbonato di potassa	»	250
Oricello	»	40

Digitized by Google

Si fanno bollire insieme la cera e la potassa per qualche minuto in due litri e mezzo di acqua, poi si toglie il recipiente dal fuoco, e si agita con ispatola sino a raffreddamento. Si aggiunge a poco a poco stemperato in poco d'acqua l'oricello acciò rimanga diffuso con uniformità per la massa. Si può anche colorire con cera rossa, terra d'ombra, ecc. Si applica in leggiero strato con pennello, e quando è secco, si soffrega con pannilino, indi con ispazzola un po' dura e con strofinaccio di tela.

Encausti per mobiglie. — Si fa disciogliere la cera nell'essenza di trementina, operando a caldo, e adoperando tanto di cera quanto basti acciò la soluzione nel raffreddare si rappigli a consistenza di un miele abbastanza denso, perchè stendendola in ispalmatura sul legno non vi formi de' grumi.

Quando si vuole usare encausto, si stende sulla superficie del legno già lisciato, e poi si confrica da prima con ispazzola, indi con uno strofinaccio di seta pieno di stoppa fina. Il calore che si sprigiona dalla confricazione fa disperdere l'essenza di trementina, e non ne resta che la cera stesa in sottile velamento e lucido, effetto il quale non si otterrebbe adoperandola in istato di semplice fusione.

Taluno usa le proporzioni seguenti:

Cera gialla	p.	250
Essenza di trementina	»	500

Altri insegnano di associare il litargirio alla mescolanza, introducendovene 60 parti per le dosi già date, dapprima fondendo la cera col litargirio, tenendo al fuoco per quindici a venti minuti, lasciando raffreddare, togliendo nel giorno dopo la posatura formata dal litargirio, e poi stemperando nell'essenza di trementina. È un encausto inferiore al precedente.

Si fa un encausto per mobiglie anche con

Cera bianca	p.	100
Carbonato di potassa	»	60

Si scioglie la potassa in 250 parti di acqua, a blando calore, indi si aggiunge la cera a pezzetti e bollendo per mezz'ora. Stemperando con acqua, forma un liquido bianchiccio, detto *latte di cera encaustica*, e si applica come le altre composizioni.

L'*encausto rosso* per mobili si fa con

Cera gialla	p.	60
Essenza di trementina	»	60
Arganetta in polvere	»	15

Si fondono insieme la cera e l'arganetta a fuoco dolce e si passa per tela chiara, e vi s'incorpora l'essenza. Colorando col legno di quercitrone si ha l'*encausto giallo*.

Un *encausto per cuoi e giberne* si compone di

Colofonia	100
Essenza di trementina.	100
Cera gialla	400
Nero animale	150

Si discioglie la colofonia nell'essenza e vi s'incorpora a caldo la cera gialla, indi il nero animale, che dev'essere finamente polverizzato, tanto che non dia senso di rugosità fra le dita. Applicandolo, dà un bel nero, uniforme e lucido.

Un *encausto* pei *marmi dei camini*, *colonnette*, ecc. si prepara con quantità uguali di cera bianca e di essenza di trementina sciolte insieme, e con esso si soffrega la pietra dopo averla nettata in precedenza dalla polvere. Restituisce il lustro che il marmo perde col tempo.

ENCAUSTO (PITTURA ALL'). *Vedi* PITTURA ALL'ENCAUSTO.

ENCRIVORO (*chim. tecn.*). — Si dà questo nome a quelle composizioni che servono per far isvanire le macchie d'inchiostro. Si usa generalmente la soluzione di cloro, l'ipoclorito di soda insieme con acqua leggermente acidulata, l'acido cloridrico in soluzione diluita, il biossalato di potassa, l'acido ossalico, un misto di acido ossalico e di acido tartarico.

L'azione degli encrivori talora si porta sull'ossido di ferro combinato coll'acido tannico, per cui essendo scomposto il tannato di ferro e sciolti l'acido tannico e l'ossido metallico, l'inchiostro dilegua necessariamente; operano per tale maniera gli acidi cloridrico, ossalico, tartarico, il biossalato di potassa. Tal altra volta agiscono distruggendo l'acido tannico e sciogliendo nel tempo stesso l'ossido di ferro, come fanno l'acqua di cloro e gl'ipocloriti.

ENDOSMOSI ed **ESOSMOSI** (*chim. gen.*). — Allorquando due liquidi sono separati da una membrana od altro diaframma poroso, una effusione del liquido succede da una faccia del diaframma all'altra, e talvolta disuguali correnti dei due liquidi si scambiano nel passaggio, di modo che si vede che aumenta il volume di uno da un lato, e diminuisce quello dell'altro dall'altro lato. Il fenomeno accennato fu detto originariamente *endosmosi* ed *esosmosi*; posteriormente gli fu dato il nome generico di *osmosi*, da ωσμος (impulsione), dacchè comprende le due forme (*vedi* OSMOSI).

Dutrochet fu il primo che studiasse accuratamente questa singolare facoltà dei liquidi diversi di scambiarsi in correnti opposte mediante il diaframma, ed immaginò a tale effetto un apparecchio, che chiamò *endosmometro*, il quale si componeva di un tubo di vetro che si dilatava nel fondo a guisa d'imbuto, chiuso da un pezzo di vescica, legatovi fortemente. Empiva il tubo di soluzione salina, indi lo tuffava verticale in bicchiere od altro recipiente pieno di acqua. Il passaggio disuguale dei due liquidi era poi conosciuto e misurato dal crescere o diminuire della colonna liquida nel tubo.

In appresso lo studio del fenomeno divenne più importante per le indagini del Graham e del Dubrunfaut, e di esso si tratterà ampiamente in OSMOSI.

Digitized by Google

ENSTATITE (sin. *Diallagio metalloide*, *Bronzite*, *Protobastite*) (*chim. miner.*). — Si assunse questa specie come il tipo dei pirosseni magnesiani. Non è pura; tuttavia il silicato di magnesia, di tipo RO,SiO^2, vi è prevalentissimo. Cristallizza nel sistema ortorombico, con sfaldature, con frequente apparenza di struttura fibrosa sulle faccie di clivatura, e non di raro è lamellare o compatta. Colore biancastro, o grigio, o giallo bruno, o verde cupo; lucentezza metalloide in alcune varietà, vetrosa o perlacea in altre. Doppia rifrazione positiva. Durezza =5,5; peso spec. 3,3. È quasi infusibile, appena attondandosi sugli spigoli. Insolubile nell'acido cloridrico.

I. *Varietà di Aloysthal* (*tipica*), analisi di Hauer; II. *Varietà dei Vosgi*, analisi di Damour; III. *Varietà di Stiria*, analisi di Regnault; IV. *Varietà del Texas*, analisi di Garrett.

	I.	II.	III.	IV.
Silice	56,91	56,70	56,41	55,45
Allumina.	2,50	0,60	—	1,13
Ossido di ferro . .	2,76	7,72	6,56	9,60
Oss. di manganese	—	—	3,30	0,98
Magnesia	35,44	33,63	31,50	31,83
Acqua	1,92	1,04	2,38	—

Nella Moravia, nei Vosgi, nella Pensilvania, nel Texas si trova l'enstatite specialmente associata alle serpentine. Così al Capo Lizard in Cornovaglia, nella Baviera, nella Stiria, nell'Harz, nell'Ariége, dove costituisce il principale elemento mineralogico della roccia chiamata Lherzolite.

EPACRIS (FOGLIE DELL') (*chim. gen.*). — Sono originarie della Nuova Olanda, e furono esaminate da Rochleder e Tonner, i quali vi rinvennero una sostanza resinosa ed una specie di tannino, per cui somigliano alle foglie delle ericacee, di cui tengono luogo nell'Australia.

Il tannino è identico con quello della castagna d'India, e, secondo le apparenze, con quello del *ledum palustre*.

Avendole esaurite con alcole, dal liquido alcolico si estrasse un misto di clorofilla e di materia grassa, d'onde si potè ottenere l'*ursone*, principio immediato trovato in precedenza nell'*arctostaphylos uva ursi*.

EPATITE (*chim. miner.*). — Varietà di solfato di barite (baritina) proveniente da Kongsberg, contenente in associazione del solfato di stronziana, ed in miscuglio del solfato di calce, del perossido di ferro e della sostanza bituminosa. Analisi di John:

Solfati di barite e di stronziana . .	93,55
Solfato di calce	3,58
Perossido di ferro	0,87
Bitume, traccie di silice, di allumina, acqua, ecc.	2,00

EPICLORITE (*chim. miner.*). — Minerale spettante al gruppo dei silicati idrati, di allumina, magnesia, ecc., intitolato delle *margarofilliti*. Costituisce delle masse fibrose o bacillari, di colore verdiccio, polvere grigia, lucentezza grassa, pochissimo fusibile al cannello. Forma delle vene nelle roccie serpentinose di Harzburg.

Silice.	40,88
Allumina	10,96
Perossido di ferro	8,72
Monossido di ferro	8,96
Magnesia.	20,00
Calce	0,68
Acqua	10,18
	100,38

EPIDERMIDE (*chim. gen.*). — È una varietà dell'epitelio pavimentoso, più sottile sulle papille del derma e più grossetta nei solchi che le dividono. La sua grossezza varia fra $0^{mm},022$ e $0^{mm},382$ e cresce per l'effetto delle pressioni replicate.

Si divide in due strati: nel più intimo, detto reticolato mucoso di Malpighi, non vi ha nocciolo libero, ma vi sono piccole cellule con nocciolo giallognolo; nell'esterno, ossia epidermide così detta, consta di squammette sempre più schiacciate di mano in mano che si avvicina alla periferia.

L'epidermide differisce di colore tra le diverse parti del corpo nella medesima persona, con differenze assai più considerevoli allorchè si fa paragone tra uomo e uomo di razze differenti; e il colorimento così discrepante dall'incarnato pallido al nero intenso, come si vede nei negri, deriva da tre cagioni: dalla tinta del nocciolo fornitogli da un pigmento diffuso, dal colore della cellula stessa e dalla formazione di un pigmento granuloso nell'interno dell'elemento.

Sottoponendo l'epidermide all'azione del calore si ritrae, s'accende e arde di fiamma splendente. Trattandola coll'acido nitrico si tinge di giallo; coll'acido solforico si ammollisce e scioglie; coll'acqua bollente a poco a poco si converte in gelatina. È indurita in generale dai sali metallici, taluno dei quali, come quelli di argento e di mercurio, le trasfondono una tinta più o meno cupa. La sua composizione chimica è quella della sostanza cornea (*vedi* CORNEA SOSTANZA).

EPIDOTO (sin. *Sciorlo verde*, *Thallite*, *Delfinite*, *Oisanite*, *Akanticone*, *Arendalite*, *Pistazite*, *Withamite*, *Puschkinite*, *Achmatite*, *Escherite*, *Beustite*) (*chim. miner.*). — È una delle più notevoli specie della famiglia dei silicati, sia per la sua diffusione, sia per le bellissime varietà cristalline che ne dipendono, sia per i suoi rapporti con altri silicati, dai quali si desumono criterii opportunissimi allo studio del metamorfismo e della naturale origine dei minerali in generale.

Digitized by Google

Si rannodano all'epidoto, preso come tipo, molte specie distinte.

L'epidoto, propriamente detto, è monoclino. Il suo prisma romboidale obliquo è di 69°, 56'. I suoi cristalli, talvolta di straordinaria nitidezza, e di aspetto bellissimo, offrono copiosa serie di modificazioni, e frequenti emitropie. La sfaldatura è perfetta secondo la forma prismatica p.

I cristalli della varietà verde, meglio caratterizzata di epidoto sono translucidi, e diafani se in tenuissime laminette; energicamente birifrangenti.

Varia il colore nelle varietà differenti di questo minerale, alcune delle quali sono distintamente pleocroiche. Prevalgono tuttavia le colorazioni verde oliva, generalmente carico (arendalite, delfinite, epidoto di Zillerthall, ecc.), verde pistacchio (pistacite, epidoto dell'Elba, ecc.), e verde grigiastro (beustite, varietà del San Gottardo, ecc.). L'epidoto withamite è rosso; quello manganesifero di San Marcello in Piemonte è di un colore paonazzo carico, che riducesi violetto assoluto nella graziosa varietà detta appunto perciò *violana*. Più rare sono le colorazioni bruna, gialla e decisamente nera.

Al cannello l'epidoto fondesi sui margini, e rigonfiandosi dà una massa a guisa di cavol fiore, che al fuoco più vivo diviene nera, s'attonda senza fondersi completamente. Le sole varietà molto ricche di ferro, quelle, per es., di Arendal, sono fusibili senza troppa difficoltà. Il minerale è appena attaccabile dagli acidi, a meno che non sia stato previamente calcinato.

I. *Varietà di pistacite di Guttanen* (Svizzera), analisi di Stockar-Escher; II. *Varietà di Traversella*, analisi di Hermann; III. *Varietà di Borgo d'Oisans*, analisi di Hermann; IV. *Varietà Puschkinite*, analisi di Hermann; V. *Varietà arendalite*, analisi di Scheerer; VI. *Varietà piemontite* (epidoto manganesifero), analisi di Sobrero.

	I.	II.	III.
Silice	38,05	40,08	38,00
Allumina	26,39	16,91	20,87
Ossido ferrico	9,73	15,93	15,06
Ossido ferroso	—	1,44	1,90
Calce	23,54	19,11	21,93
Magnesia	—	4,97	—
Perdita	2,02	1,20	2,08
	99,73	99,64	99,84

	IV.	V.	VI.
Silice	37,47	37,59	37,86
Allumina	18,64	20,73	16,30
Ossido ferrico	14,15	16,57	8,23
Ossido ferroso	2,56	—	Mn^2O^3 24,45
Calce	22,06	22,64	13,42
Magnesia	—	0,41	—
Soda e litina	2,28	—	SnO^2 } 0,40
Perdita	1,44	2,11	CuO }
	98,60	100,05	100,66

Essendo l'epidoto un minerale molto diffuso colle sue varietà, e talune di queste varietà essendo anche copiose, così lo si riscontra in isvariati giacimenti. Pertanto è nelle roccie granitiche che si trova più di sovente, ed in cospicue cristallizzazioni; così nel granito, nel gneiss, nel micaschisto e nella sienite. Si trova negli schisti cloritici e talcosi, nelle amfiboliti, nelle dioriti e nei calcari cristallini. Le località più feraci di distinti esemplari di epidoto sono il B. d'Oisans (Isère); contorni di Barége (Alti Pirenei); Ala, nella Valle di Lanzo (Piemonte); Traversella (Piemonte); Zermatt (Vallese); Arendal (Norvegia); Norberg e Langbaushytta (Svezia); ed altre degli Urali, del Connecticut, del Massachusetts e del Brasile.

EPIFITI (ANALISI DI DUE SPECIE DI) (*chim. gen.*). — John Thomson analizzò due specie del genere *epiphytus*, cioè la *commelina Skinerii* e la *vanilla planifolia*.

Commelina Skinerii. — Cento parti della pianta intera fornirono:

Acqua	79,64
Materia organica	18,34
Ceneri	2,02
	100,00

Cento parti delle ceneri diedero 42,72 di sali solubili e 59,10 di sali insolubili, e questi contenevano:

Silice	8,43
Perossido di ferro	3,03
Fosfato di allumina	6,16
Carbonato di calce	40,62
Perdita	00,81
	59,10

Da 353 p. di germogli giovani e freschi ottenne

Acqua	281,12
Materia organica	64,74
Ceneri	7,14
	353,00

Le p. 7,14 di ceneri diedero 3,05 di sali solubili e 4,22 di sali insolubili, aventi la composizione

Sali solubili	Acido solforico SO^3	0,92
	Potassa	0,24
	Soda	0,94
	Cloro	0,95
Sali insolubili	Silice	0,60
	Perossido di ferro	0,22
	Allumina	0,44
	Carbonato di calce	2,90
		7,21

Digitized by Google

Nella *vanilla planifolia* trovò:

Acqua	89,06
Materia organica	1,84
Ceneri	1,10
	92,00

Le ceneri avevano composizione non diversa da quella della *commelina*, tranne che non contenevano allumina, e davano indizii di acido fosforico. Laonde il Thomson sospettò che ivi la esistenza dell'allumina fosse accidentale.

EPISTILBITE (sin. *Monofane*) (*chim. miner.*). — Silicato della sezione delle zeoliti. Ortorombico. Durezza = 4...4,5; peso specifico 2,249. Colore bianco, o rossastro, o grigio. Lucentezza madreperlacea; translucido in generale.

Al cannello fonde, rigonfiandosi, in smalto bolloso. Nell'acido cloridrico concentrato si scioglie, deponendo silice gelatinosa.

I. *Varietà del Bernfiord* (Islanda), analisi di Rose; II. *Idem*, analisi di Waltershausen; III. *Varietà della Nuova Scozia*, analisi di How.

	I.	II.	III.
Silice	58,59	59,22	58,35
Allumina	17,52	17,23	16,73
Calce	7,56	8,20	7,87
Soda	1,78	2,46	2,10
Acqua	14,48	13,90	14,93
	99,93	101,01	99,98

EPITELIO (*chim. gen.*). — Il tessuto epiteliare consta di cellule strette insieme che coprono in istrati di grossezza disuguale le superficie interne ed esterne del corpo, i canali escretori e perfino le cavità chiuse.

Gli epitelii si dividono in quelli di rivestimento ed in epitelio glandulare, e sono, a norma della forma delle cellule, pavimentoso, cilindrico, e cilindrico con ciglia vibratili.

L'epitelio di rivestimento pavimentoso copre la pelle, varie mucose, le membrane sierose e la tunica interna di tutto l'apparecchio vascolare. Talora si compone di un solo strato di cellule piatte, unite da una sostanza intracellulare, apprezzabili a mala pena, e contenenti un nocciolo e parecchi nucleoli; tal altra volta si compone di strati sovrapposti, più o meno grossi, con cellule ingranate le une nelle altre, e le più superficiali sono scagliose e in certi punti con aspetto corneo. I plessi coroidi, i processi ciliari sono formati da un epitelio pavimentoso che ha l'apparenza di un mosaico, contenente granulazioni pigmentarie o di melanina. Nella pelle gli strati superficiali diventano materia corneo, unghie, peli, ecc.

L'epitelio cilindrico pavimentoso copre il canale intestinale dal cardio sino all'ano, i canali delle glandule che si schiudono nell'intestino, ed altre glandule. Consta dell'unione di un semplice strato di cellule sottili, verticali, di forme diverse e possedenti un nocciolo. Nella mucosa dell'intestino tenue le cellule sono terminate all'orlo libero da uno schiacciamento rigato.

L'epitelio cilindrico pavimentoso con ciglia vibratili non è altro che una cellula cilindrica, d'onde escono da dieci a trenta ciglie di lunghezza variabile, e copre quasi per intero le mucose respiratorie, la mucosa nasale, l'uterina, ecc.

L'epitelio glandulare consta di glandule adagiate sopra uno strato ialino che si crede tessuto congiuntivo, e le sue cellule spandono il loro prodotto per mezzo di un semplice foro, ovvero empiendosi del liquido di secrezione ed eliminandosi con esso.

Fino ad ora non fu possibile di separare i diversi elementi che compongono i tessuti epiteliari, di modo che non si potè sottoporre all'analisi che il loro complesso. Tuttavolta si giunse a conoscere che gli strati più sottoposti, formati di elementi giovani, constano in generale di protoplasma, mentre gli strati superficiali e vecchi si convertirono in una materia secca, dura e resistente, a cui fu dato il nome di *cheratina* e che non sembra diversa dalla sostanza cornea.

Le cellule cilindriche comuni, quelle con ciglia vibratili, posseggono i caratteri di elementi composti di protoplasma; immerse nell'acqua, vi si gonfiano ed in ultimo si rompono. Certi epitelii pavimentosi semplici resistono all'azione dell'acqua fredda e calda, nella quale non si disciolgono senza l'aiuto di un acido o di un alcali. I noccioli degli epitelii a strato unico resistono a lungo all'azione dell'acido acetico.

Le cellule degli strati profondi ed a più strati sovrapposti somigliano pei caratteri alle precedenti; quelle poi degli strati superficiali, che solo in parte portano il nocciolo, reagiscono come fa la cheratina.

Cheratina. — Allorquando si fanno agire successivamente sui noccioli epiteliali l'acqua, l'alcole e l'etere, sui corpi delle cellule, sulla loro pellicella ed anche sulla loro sostanza intercellulare, rimane un prodotto insolubile, a cui si diede il nome di cheratina. È una sostanza insolubile nell'acqua fredda e nella calda, che non forma colla mediante la decozione, tranne che quando è mescolata con pezzetti del tessuto congiuntivo. Sostiene l'azione dell'acido acetico senza alterarsi; resiste lungo tempo all'acido solforico, in cui si gonfia; fornisce le reazioni delle sostanze proteiche quando è trattata coll'acido cloridrico o coll'acido nitrico. Digerita con un alcali si gonfia e forma un composto il quale è solubile nell'acqua, soluzione a cui aggiungendo dell'acido acetico, fornisce un precipitato dei

Digitized by Google

varii prodotti di scomposizione delle sostanze albuminose che contengono solfo.

Scherer e Mulder istituirono l'analisi della cheratina; ma è da considerare che non si deve attribuire troppa importanza ai risultati ottenuti, perchè rappresentano i dati della composizione complessa di un misto del nocciolo, della membrana e del corpo della cellula. Tuttavolta noi riporteremo i numeri trovati in dette analisi:

	Scherer		Mulder
Carbonio	51,036	50,752	50,28
Idrogeno.	6,801	6,761	6,76
Azoto	17,225	17,225	17,21
Ossigeno	24,938	25,262	25,01
Solfo			0,74

La proporzione del solfo, che è di 0,74 per 100 quale fu trovata da Mulder, apparisce piccolissima allorquando si paragona a quella che fu riscontrata nella cheratina di altri tessuti, in cui si vide variare comunemente fra 2 e 5 per cento. Si ignora in quale stato di combinazione il solfo vi stia; si conosce solo che vi è in combinazione instabilissima.

La cheratina lascia un residuo di cenere, che è di 1 a 1,5 per 100, e constano di cloruro di sodio, di cloruro di potassio, di solfato di calce, e dei fosfati di calce, magnesia e ferro. Quella dell'epidermide contiene della silice.

Quando si tratta l'epidermide con soluzione concentrata di soda e indi con acqua, il tessuto si gonfia, le vecchie cellule diventano sferiche, pigliando l'aspetto di cellule vescicolose, e il contenuto si scioglie nel liquido che le penetra e la membrana diventa manifestissima. Col detto processo si possono studiare sotto il microscopio i diversi strati epiteliali sovrapposti, i quali si separano gli uni dagli altri. Seguitando l'azione dell'alcali, anche il nocciolo rimane intaccato, ed in appresso la sostanza intermedia, mentre la membrana che forma il viluppo si scioglie per ultima. Ma è da avvertire che quando le cellule soggiacquero ad una trasformazione cornea compiuta le loro membrane non cedono più all'azione solvente dell'alcali, onde le vecchie cellule cornee resistono intatte come fa la sostanza elastica.

Allorchè si aggiunge dell'acido acetico alle cellule gonfiate, le sostanze proteiche che erano state sciolte dall'alcali precipitano nella forma di una posatura finamente granulare.

EPITELIO MUCOSO DELLA BALENA (*chim. gen.*). — Gorup Besanez, essendogli capitata una quantità notevole dell'epitelio della balena, lo sottopose all'analisi per conoscere di quale natura ne fossero i componenti.

Dapprima lo immerse nell'alcole, con che depose una polvere bianca e fioccosa; e col microscopio vi scorse laminette epiteliali di notevole grandezza, di forma perfetta e per nulla differenti da quelle dell'uomo.

Fece bollire più volte detta polvere nell'alcole e nell'etere, con che divenne finissima, facile ad elettrizzarsi, di un bianco giallognolo, quasi insolubile nell'alcole, solubile con difficoltà in una liscivia di potassa. La soluzione alcalina fu precipitata dell'acido acetico, ma si ridisciolse in un'eccedenza dell'acido; e la nuova soluzione acetica fu precipitata dal ferrocianuro di potassio. Ma non è poi a dire che sia molto solubile nell'acido acetico; nel cloridrico si discioglie, colorando di bruno cupo il liquido.

Conteneva azoto e solfo, o il solfo non derivante da solfato. Nel complesso si comportò come una sostanza albuminoide. Gorup-Besanez ne fece l'analisi elementare, e ne paragonò i risultati con quelli ottenuti da Scheerer dalle analisi dell'epidermide e del muco:

	Epitelio mucoso della balena	Epidermide	Muco
Carbonio . .	51,53	50,34	52,41
Idrogeno . .	7,03	6,81	6,97
Azoto . . .	16,64	17,22	12,82
Ossigeno . .	22,32	25,63	27,80
Solfo . . .	2,48	»	»

Il solfo non appare nelle analisi dell'epidermide e del muco perchè non vi fu determinato da Scheerer. Le differenze poi fra i dati messi a confronto sono di così poco conto, trattandosi di materie che sono purificabili malagevolissimamente, da potersi supporre che constino del medesimo principio.

EPITEMI (*farm.*). — È una qualità d'empiastro, nei cui ingredienti non partecipano nè il cerotto diachilon, o stearato di piombo, nè resine, nè corpi grassi.

EPSOMITE (sin. *Sale di Epsom*, *Sal nativo catartico*, *Sal d'Inghilterra*, *Sale amaro*, ecc.) (*chim. miner.*). — È il solfato di magnesia che bene spesso si trova disciolto nelle acque minerali, medicamentose, fra le quali principalmente quelle di Epsom in Inghilterra, di Sedlitz e di Saidschutz in Boemia, conosciutissime per tale riguardo.

Allo stato solido e cristallino si trova pure questo sale, sia in dipendenza delle sorgenti delle acque minerali, sia nelle gallerie di certe miniere, sia nei giacimenti gessosi, o dolomitici, o serpentinosi, ed anche fra i prodotti vulcanici. Suol presentarsi in efflorescenze, in delicatissime fibre cristalline, in masse botrioidali, in tenui incrostazioni, ecc. Cristallizza nel sistema ortorombico, ed essendo molto solubile nell'acqua, si può ottenere in magnifici cristalli artificiali, sui quali non è difficile riscontrare forme emiedriche. Se non che sembra dimostrato che quando i suoi cristalli si formano fra 25 o 30° cent.,

pigliano forme monocline, dando così esempio di dimorfismo.

Il sapore ne è salato ed amaro; incoloro, diafano nei cristalli puri, ha lucentezza vetrosa, al fuoco si fonde nella propria acqua di cristallizzazione, ed al cannello, dopo l'evaporazione dell'acqua medesima, si riduce in una massa salina infusibile. Bagnato con nitrato di cobalto e riscaldato alla fiamma del cannello, manifesta, raffreddandosi, una colorazione rosea, ciò che distingue i sali di magnesia.

I. *Varietà fibrosa di Idria* in Carniola, analisi di Stromeyer; II. *Varietà di Catalogna*, analisi c. s. III. *Varietà del Fitou in Francia*, analisi di Bouis.

	I.	II.	III.
SO^3	32,30	31,90	34,37
MgO	16,39	16,49	17,31
FeO	0,23	—	—
H^2O	50,93	51,20	48,32
	99,85	99,59	100,00

Località ove particolarmente si raccoglie l'epsomite in efflorescenze e in cristallizzazioni: miniere della Carniola, cave di gesso di Montmartre, miniere di Herrengrund e Neusohl in Ungheria; schisti magnesiferi, in Isvizzera ed in Savoia; cave di calcare in varie parti degli Stati Uniti; serpentine piritifere del Canadà occidentale; emanazioni del Vesuvio, ecc.

EPTILAMMINE (*chim gen.*). — Con sicurezza non si conosce che la sola *monoeptilammina*, $C^7H^{15}.AzH^3$. L'ammoniaca alcolica agisce lentamente sul cloruro d'eptile, ma scaldandoli per più giorni a 120° in tubi chiusi, si forma cloridrato d'eptilammina, solubile nell'alcole e cristallizzabile. Distillato con potassa dà l'eptilammina libera, che è un liquido oleoso, più leggero dell'acqua, di odore ammoniacale ed aromatico; bolle a 145-147° (Schorlemmer) e a 144-148° (Cahours). È molto solubile nell'acqua, dalla quale è precipitata dalla potassa. Il *cloroplatinato* è un precipitato fioccoso e giallo, solubile nell'acqua calda, nell'alcole, nell'etere, ed è cristallizzabile.

Contemporaneamente si formano prodotti meno volatili, che sono forse la *di* e *trieptilammina* (Schorlemmer, 1864). L'eptilammina si forma anche scaldando a bagno d'olio l'ioduro d'eptile (bollente a 192°) saturo d'ammoniaca, e trattando l'iodidrato con ossido d'argento che toglie l'iodo. La base libera, trattata con acido cloridrico e percloruro di platino, dà un cloroplatinato

$$C^7H^{15}.AzH^3,HCl,PtCl^4$$

in forma di lamelle gialle, assai solubili nell'acqua (Petersen, 1861).

EPTILE (sin. *Septile*, *Enantile*), C^7H^{15} (*chim. gen.*). — Nome dato da Gerhardt al gruppo C^7H^{15}, che funziona come monovalente nei composti eptilici (dal greco ἑπτά, *sette*). Allo stato libero dovrebbe avere per formola $(C^7H^{15})^2$. Un carburo di questa composizione, detto *idruro di miristile* o di *tetradecile*, $C^{14}H^{30}$, fu trovato da Pelouze e Cahours nei petrolii americani; bolle a 236-240°, di densità = 0,809 a 20°, e fornisce un cloruro bollente a 280°.

EPTILE (ACETATO D') = $C^7H^{15}.O.C^2H^3O$ (*chim. gen.*). — Si forma scaldando per dodici ore a 150-160° il cloruro d'eptile con acetato di potassio e acido acetico. Nella reazione si produce cloruro di potassio, acetato d'eptile ed eptilene. Si diluisce il contenuto dei tubi con acqua, si essicca il liquido oleoso che si separa con cloruro di calcio e si sottomette a distillazioni frazionate; l'eptilene si separa a 95° (Schorlemmer, 1863). Ottenuto egualmente da Cahours scaldando a 140-150° in tubi chiusi il cloruro d'eptile con acetato di potassio secco o in presenza d'alcole concentrato.

Si ottiene anche trattando l'aldeide enantica con zinco e acido acetico glaciale. L'idrogeno nascente coll'enantol forma alcole eptilico, e questo con l'acido acetico in eccesso genera l'acetato d'eptile. Si lava il prodotto con acqua e si agita con bisolfito di sodio per togliere l'enantol; l'acetato d'eptile si porta alla superficie in forma di liquido oleoso (Bouis e Carlet, 1862).

È un liquido oleoso incoloro, più leggero dell'acqua, di odore aggradevole di frutta, analogo all'acetato d'amile; bolle a 180° (Bouis e Carlet), 165-168° (Cahours), 179-181° (Schorlemmer). Distillato con potassa fornisce acido acetico ed alcole eptilico.

EPTILE (BROMURO D') $C^7H^{15}Br$ (*chim. gen.*). — Il bromo agisce assai difficilmente sull'idruro d'eptile (dei petrolii), ma più facilmente in presenza dell'iodo.

Si ha un prodotto che, distillato, fornisce idruro d'eptile inalterato ed un residuo che si scompone a 110° (Schorlemmer).

EPTILE (CIANURO D'), o *Capronitrile*, $C^7H^{15}.CAz$ (*chim. gen.*). — Felletar (1869) preparò questo composto per l'azione dell'anidride fosforica sul caprilato d'ammonio, ottenuto dall'acido caprilico dell'olio di coco e bollente a 236-240°.

Il cianuro d'eptile è un liquido incoloro e trasparente, d'odore aromatico analogo a quello dell'essenza di cannella, di sapore dolciastro ed alquanto bruciante. Dens. = 0,8201 a 13°,3. Bolle a 194-196°. Brucia con fiamma splendente, ma fuliginosa. È solubile nell'etere ed alcole.

EPTILE (CLORURO D') o *Etere eptilcloridrico*, $C^7H^{15}Cl$ (*chim. gen.*). — Facendo passare una corrente di cloro nell'idruro d'eptile (tratto dai petrolii) mescolato a un poco d'iodo, il liquido si scalda e si formano prodotti di sostituzione, alcuni dei quali sono volatili senza scomposizione. Si sottomettono

Digitized by Google

questi alla distillazione, e dalla porzione bollente tra 140-160° si separa il cloruro d'eptile per successivi frazionamenti (Schorlemmer). In questa reazione oltre al cloruro d'eptile si formano prodotti più clorurati, che si scompongono per distillazione e che forniscono eptilene quando sono scaldati con sodio (Schorlemmer, 1863).

Il cloruro d'eptile è un liquido incoloro, di odore aggradevole di frutta, brucia con fiamma fuliginosa, di dens. =0,891 a 19° (Schorlemmer); bolle a 150° (Schorlemmer), 148-152° (Pelouze e Cahours). Densità di vapore =4,779, calcolata 4,707. È insolubile nell'acqua, solubile in alcole ed etere. La potassa caustica lo attacca difficilmente; scaldato per più giorni a 180° con potassa fornisce poco eptilene, ma non alcole eptilico (Schorlemmer). Scaldato per 14 ore a 150-160° con acetato di potassio, si trasforma in acetato d'eptile e poco eptilene.

Scaldato in tubi chiusi con butirrato, valerato o benzoato di potassio, fornisce dei liquidi neutri di odore etereo (Cahours).

L'*etilamile* trattato col cloro fornisce un cloruro d'eptile bollente a 150°, densità 0,8780 a 18°,5, identico con quello derivato dall'idruro d'eptile dei petrolii (Schorlemmer).

Il percloruro di fosforo agisce energicamente sull'alcole eptilico (dell'olio di ricino), e fornisce un cloro d'eptile bollente a 175°, di dens. =0,9983 a 15° (Petersen).

L'idruro d'eptile derivato dall'acido azelaico dà un cloruro che bolle a 152° e di densità =0,8737 a 18°,5 (Dale).

Per l'azione del cloro, con un poco d'iodo, sull'etilamile si ottiene, oltre al cloruro d'eptile, un prodotto bollente a 190° che si considera come *cloruro d'eptile monoclorurato* $= C^7H^{14}Cl,Cl$, ed è forse identico col cloruro d'eptilene ottenuto da Limpricht per l'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide enantilica (Schorlemmer, 1864).

EPTILE (IDRURO D') (sin. *Idruro d'enantile*, *Idruro di septile*, *Septane*), C^7H^{16} (*chim. gen.*). — Settimo termine degli idrocarburi saturi della form. C^nH^{2n+2}. Schorlemmer rinvenne questo carburo ed alcuni suoi omologhi nell'olio leggero proveniente dalla distillazione del *cannel-coal* di Wigan (Lancashire). Il processo di separazione di questi carburi è il seguente: si agita l'olio greggio con un volume eguale d'acido solforico; dopo qualche tempo dalla mescolanza si sviluppa molta anidride solforosa. In seguito si decanta la parte sovrastante, la si lava con acqua e si rettifica. Questa porzione rettificata si tratta con acido nitrico concentrato, finchè il liquido acido diluito con acqua lascia deporre dei prodotti nitrosostituiti. L'olio è in seguito lavato con acqua, essiccato su potassa e rettificato sul sodio. Per distillazioni frazionate si separano i seguenti carburi:

	Punto d'ebollizione
Idruro d'amile C^5H^{12}	39° — 40°
» di essile C^6H^{14}	68 — 70
» di eptile C^7H^{16}	98 — 99
» di octile C^8H^{18} . . . . . ?	119 — 120

Fu rinvenuto da Cahours e Pelouze ne' petrolii americani. Per estrarlo si separa la parte bollente da 90-96°, e si purifica agitandolo con acido solforico concentrato, e lavando con carbonato di sodio. Indi si essicca sul cloruro di calcio e si rettifica.

L'idruro d'eptile è liquido incoloro, limpido, di odore analogo all'idruro d'essile. Bolle a 98-99° (Schorlemmer), 92-94° (Cahours); densità 0,709 a 17°,5 (Schorlemmer), 0,6995 a 16° (Cahours). L'acido nitrico e solforico fumanti non vi hanno azione; il bromo a temperatura ordinaria non vi agisce (Cahours). Densità di vapore 3,60 (Cahours), 3,49 (Schorlemmer).

Gladstone e Dale determinarono l'indice di rifrazione per le linee A B D F G H di un idruro d'eptile avente densità =0,7090 a 20°:

Temperatura	A	B	D	F	G	H
9°,5	1,3956	1,3968	1,3996	1,4045	1,4087	1,4135
22°	1,3888	»	1,3931	»	»	1,4059
36°	1,3811	»	1,3854	»	»	1,3976

Schorlemmer ha estratto dal petrolio d'America due carburi C^7H^{16}, uno bollente da 98-99°, densità =0,7149 a 15°,5, l'altro bollente da 90-92 e densità =0,7148 a 15° (Wurtz, *Dictionnaire de chimie pure*).

Warren e Storer saponificando l'olio ricavato da una specie d'aringa e sottomettendolo a distillazione hanno ottenuto un idruro d'eptile bollente a 97°,8, di dens. = 0,7085 a 0° e 0,6942 a 17° 5 (1868).

L'acido *azelaico* (lepargilico = $C^9H^{16}O^4$), per l'azione della barite anidra, fornisce un idruro di eptile bollente a 105°,5, dens. =0,6840 a 20°,5.

Un idruro d'eptile bollente a 90° fu rinvenuto da Berthelot (1869) fra i prodotti di riduzione del terebene (isomero dell'essenza di trementina) con acido iodidrico. Wurtz (1863) fra i prodotti dell'azione del cloruro di zinco sull'alcole amilico trovò un carburo C^7H^{16} bollente a 75°.

Un altro carburo C^7H^{16} fu trovato da Amato (1871) fra i prodotti della distillazione dell'olio di ricino. Bolle a 95-100°, densità di vapore, col metodo Hoffmann, =100,7, calcolata =100 (H=1).

Finalmente Harrew trovò l'idruro d'eptile bollente

Digitized by Google

a 90°,4 nel petrolio di Pensilvania (Wurtz, idem).

Costituzione chimica ed isomerie. — Non si sa qual sia la costituzione chimica di tutti questi carburi, ottenuti in modi sì differenti. La teoria rende possibili almeno otto isomeri della formola C^7H^{16}.

L'*etilisoamile* (vedi quest'Opera, vol. 1° p. 748) sembra identico, secondo Schorlemmer, coll'idruro di eptile dei petrolii, ed infatti dà i medesimi prodotti di sostituzione; la loro formola è

$$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH<^{CH^3}_{CH^3}.$$

La costituzione chimica del carburo C^7H^{16} ottenuto dall'acido azelaico non è ancora ben certa; Schorlemmer però lo ritiene normale e quindi

$$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3 \text{ (1)}.$$

Un altro isomero è il *dimetildietilformene* di Ladenburg e Friedel, $^{CH^3}_{CH^3}>C<^{CH^2.CH^3}_{CH^2.CH^3}$ (vedi *Enciclopedia*, vol. 5°, pag. 547).

Finalmente si ha il *metilexile* $CH^3.C^6H^{13}$, che fu ottenuto dal Wurtz per l'elettrolisi d'una miscela di acetato ed enantilato di potassio. Bolle a 85°, di dens. =0.6789 a 19°, dens. di vapore =3,426; secondo Schorlemmer, bolle a 90°. Il metilessile probabilmente è identico coll'etilisoamile.

EPTILE (IODURO D'), $C^7H^{15}I$ (*chim. gen.*). — L'iodo ed il fosforo agiscono energicamente sull'alcole eptilico (dell'olio di ricino), e si ha un ioduro bollente a 192° (Petersen), 191-196° (Wills), incoloro, più denso dell'acqua, che imbrunisce all'aria (Petersen, 1861).

L'ioduro derivante dall'alcole eptilico de' petrolii bolle a 190°, ed è decomposto dalla soluzione alcolica di nitrato d'argento con deposito d'ioduro d'argento (Schorlemmer).

Un isomero di questo ioduro è l'*iodidrato d'eptilene* $C^7H^{14}.IH$. Ottenuto scaldando l'eptilene in vasi chiusi, per 12 ore, a 100°, con acido iodidrico fumante. Bolle a 170°. La sua soluzione alcolica trattata col nitrato d'argento dà un liquido di odore etereo piacevole, che sembra costituire un *nitrato d'eptilene* (?) $= C^7H^{14}.AzO^3H$. Questo composto, scaldato con soluzione alcolica di potassa, fornisce un precipitato di nitrato potassico (Schorlemmer).

Friedel (1862), trattando il butirrone con idrogeno nascente e ioduro di fosforo, ottenne un liquido che crede ioduro d'eptile.

EPTILE (SOLFIDRATO D') $= C^7H^{15}.SH$ (sin. *mercaptano eptilico*) (*chim. gen.*). — Si forma trattando in tubi chiusi il cloruro d'eptile (derivante dal petrolio o dall'*etilisoamile*) con soluzione alcolica di solfidrato potassico. Egualmente trattando il *cloruro d'eptile clorurato*. È liquido incoloro, bollente a 155-158°, di odore aromatico, e nel tempo stesso analogo a quello del mercaptano ordinario; ha tutte le reazioni caratteristiche dei mercaptani (Schorlemmer, Cahours).

EPTILENE (sin. *Enantilene*, *Septene*), C^7H^{14} (*chim. gen.*). — Settimo termine dei carburi bivalenti C^nH^{2n}.

L'eptilene si forma in piccola quantità scomponendo il cloruro d'eptile con potassa caustica a 180° o con acetato di potassio (Schorlemmer); meglio scaldando per 24 ore in tubi chiusi il cloruro di eptile con soluzione alcolica di potassa (Cahours).

Fu trovato da Wurtz (1863) fra i prodotti di scomposizione dell'alcole amilico col cloruro di zinco.

Si forma anche trattando con sodio il cloruro di eptilene (Limpricht), e distillando l'alcole eptilico con cloruro di zinco (Bouis e Carlet).

Greville Williams (1858) lo trovò insieme a carburi C^nH^{2n+2} e C^nH^{2n-6}, negli olii leggeri provenienti dalla distillazione del boghead. La porzione bollente a 82-88° si tratta con bromo, si toglie l'eccesso di bromo con mercurio e si distilla per separare i carburi C^nH^{2n+2} e C^nH^{2n-6}. Il residuo formato dai bromuri $C^nH^{2n}Br^2$ si tratta con soluzione alcolica di potassa, e l'olio bromato che si ricava viene trattato con sodio e si distilla; in questo modo si separa l'eptilene bollente a 99°.

L'eptilene s'ingenera per ossidazione del *trietilcarbinolo* (*vedi* ALCOLI EPTILICI TERZIARII).

Fu osservato da Schiff nella decomposizione al calore del *cloruro ossietile septenico* (pag. 775); in questa reazione si formano pure cloruro d'etilene, etilene e varii carburi condensati, fra i quali $C^{14}H^{26}$ bollente a 245-246°; $C^{14}H^{22}$ da 320-330°, e $C^{14}H^{18}$ a 350°. Per ispiegare la formazione di questi prodotti condensati si danno equazioni analoghe alla seguente (Schiff):

$$2\left(C^7H^{14}\left\{^{O\ C^2H^5}_{Cl}\right.\right) = C^2H^4 + C^2H^4Cl^2 + 2H^2O + C^{14}H^{26}.$$

Bouis, distillando più volte l'enantol sull'anidride fosforica, ottenne un carburo C^7H^{14} bollente a 50° circa, solubile nell'alcole, più leggero dell'acqua.

Un carburo C^7H^{14} fu rinvenuto da Hahn (1864) fra i carburi d'idrogeno che si formano per la dissoluzione della ghisa nell'acido cloridrico.

L'eptilene è un liquido incoloro, mobile, leggero, di odore agliaceo, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole. Il punto d'ebollizione varia secondo la sua

(1) Da ricerche recenti (1871) di Schorlemmer risulta che l'idruro d'eptile de' petrolii è identico col carburo C^7H^{16} derivante dall'acido azelaico, ambidue sono normali. (I. G.).

Digitized by Google

origine, e così: a 99° quello tratto dal boghead, a 94° quello tratto dall'idruro d'eptile dei petrolii, secondo Cahours (a 96°, dens. $=0,7383$ a 17°,5, Schorlemmer). Dens. di vapore $=3,320$, calcolata 3,386 (Williams).

L'eptilene che deriva dall'idruro d'eptile dell'acido azelaico bolle a 96°, densità $=0,7026$ a 19, e quello derivato dall'etilamile (che sembra differente dall'eptilene derivante dai petrolii) bolle a 94°, densità $=0,7060$ a 12°,5 (Dale).

Costituzione chimica. — Non è ancora bene stabilita la costituzione chimica di ognuno dei carburi C^7H^{14} più sopra descritti.

Ammessa l'identità dell'idruro d'eptile de' petrolii con quello derivante dall'acido azelaico, l'eptilene che da essi prende origine avrebbe la seguente formola di costituzione:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH- \\ | \\ CH^2- \end{array}$$

Markownikoff (1871) scaldando con acqua a 180° l'acido *ossiisocaprilico* ottenne un carburo C^7H^{14}, detto pseudoeptilene, bollente a 82-84°:

$$C^8H^{16}O^3 = C^7H^{14} + H^2O + CO^2.$$

Il pseudoeptilene si combina cogli acidi bromidrico o iodidrico. Il composto coll'acido iodidrico dà coll'ossido d'argento l'alcole pseudoeptilico (*vedi* EPTILICO ALCOLE, § *Eptilici alcoli terziarii*). Il Markownikoff dando all'acido ossiisocaprilico la formola

$$\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix} > C.OH.CO.OH,$$

ne deriva quella del pseudoeptilene,

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C = CH.CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3. \end{matrix}$$

L'eptilene derivante dal trietilcarbinolo probabilmente ha la seguente costituzione:

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > C = CH.CH^3.$$

Eptilene clorurato, $C^7H^{13}Cl$. — Preparato da Limpricht (1857) scaldando per più giorni il cloruro d'eptilene con una soluzione alcolica concentrata di potassa, entro un pallone munito d'un refrigerante ascendente. Si ottiene anche facendo reagire a 250° in tubi chiusi del cloruro d'eptilene con etilato di sodio. Il liquido ottenuto tanto in un modo quanto nell'altro contiene dell'eptilidene, dell'eptilene clorato e del cloruro d'eptilene; si lava con acqua, si secca con cloruro di calcio e si distilla. A 155° si separa l'eptilene clorato rassomigliante al cloruro d'eptilene. Questo corpo non è attaccato dal sodio a freddo, ma a caldo si ha energica reazione, si forma cloruro di sodio ed eptilene bollente a 95°. Scaldato a 140° con potassa alcolica fornisce l'eptilidene C^7H^{12}.

Chancel trattando il butirrone con percloruro di fosforo ottenne un carburo $C^7H^{13}Cl$, isomero coll'eptilene clorurato; è liquido incoloro, bollente a 116°.

Eptilene bromurato, $C^7H^{13}Br$. — Si forma scomponendo il bromuro d'eptilene con potassa alcolica. Bolle da 140 160°.

Cloruro di eptilene (cloruro di eptilidene?), $C^7H^{14}Cl^2$. — Si mette del percloruro di fosforo in una storta tubulata e vi si fa cadere a poco a poco dell'aldeide enantica, in quantità equimolecolare. Vi ha grande sviluppo di calore e dell'ossicloruro di fosforo si volatilizza. Cessata la reazione, si sottomette il liquido alla distillazione e si raccoglie ciò che passa al di sopra di 150° sino a che il liquido si mantiene incoloro; si lava con acqua per togliere l'ossicloruro di fosforo e lo si tratta con bisolfito sodico per separare l'aldeide enantilica inalterata. Si secca sul cloruro di calcio e si rettifica. Separata la parte bollente da 180-200°, si sottomette a distillazioni frazionate per purificare il cloruro d'eptilene.

È un liquido incoloro, mobile, più leggero dell'acqua, d'odore analogo all'aldeide enantilica; bolle a 191°. Non è decomposto dall'acetato d'argento, anche per protratta ebollizione, o scaldandolo a 250° in tubi chiusi. Con potassa alcolica od etilato di sodio fornisce eptilene clorurato ed eptilidene.

Bromuro d'eptilene, $C^7H^{14}Br^2$. — Ottenuto per l'unione diretta del bromo coll'eptilene. È un liquido che si decompone per distillazione, più denso dell'acqua. Distillato in una corrente di vapor d'acqua, passa inalterato. Ha odore analogo al bromuro di etilene.

EPTILGLICOLE, $C^7H^{14}\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$ (*chim. gen.*). — Non si conosce. Però fu preparato un suo derivato, cioè l'*eptilcloridrina*.

Eptilcloridrina. — L'octilene C^8H^{16}, trattato con soluzioni d'acido ipocloroso (a 2 o 3 per 100 di acido ipocloroso) secondo il metodo di Carius, non fornisce la *octilcloridrina*, ma per distillazioni frazionate si separa la *eptilcloridrina*, $C^7H^{14}\left\{\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}\right.$ che è un liquido bollente a 206-208°, incoloro, mobile, di odore aromatico e sapore bruciante. Insolubile nell'acqua, solubile in alcole ed etere. Brucia con fiamma fuliginosa colorata ai bordi in verde. Densità $=1,014$ a 0° e 1,001 a 14° (De Clermont, 1870).

Digitized by Google

EPTILICA ALDEIDE, $C^7H^{14}O = \begin{matrix} C^6H^{13} \\ | \\ CHO \end{matrix}$ (sin. *Aldeide enantilica*, *Enantol*, *Idruro d'enantile*) (*chim. gen.*) — Ottenuta da Bussy e Lecanu (1827) distillando l'olio di ricino. Bussy nel 1845 riprese lo studio di questo corpo e gli diede il nome di *enantol*. A questo scopo si mescola l'olio di ricino con sabbia in modo da formare una densa poltiglia e si scalda in una storta a fuoco nudo. Allorquando il prodotto avuto è circa $^1/_6$ in volume dell'olio impiegato, si arresta la distillazione. Nel prodotto greggio oltre l'enantol vi si trova dell'acido enantilico, dell'acroleina e varii acidi grassi. Si separa l'enantol trattando il prodotto grezzo con una soluzione di barita che toglie gli acidi, in seguito si rettifica l'olio e lo si secca nel cloruro di calcio (Bussy).

Dal prodotto distillato si separa l'enantol più convenientemente col metodo di Bertagnini: si agita l'olio grezzo distillato con una soluzione di carbonato potassico, si fa bollire e si separa il liquido oleoso che sovrasta. Si tratta questo a caldo con soluzione mediocremente concentrata di bisolfito sodico, nel qual caso si scioglie solo l'enantol. Per raffreddamento cristallizza il solfito d'enantol-sodio, il quale dev'essere scomposto con acqua acidulata d'acido solforico o cloridrico, e con soda caustica, e si distilla. Si secca sul cloruro di calcio e si rettifica.

L'olio di ricino fornisce circa $^1/_{10}$ del suo volume d'enantol. Schiff da 10 chilogr. d'olio ottenne 12,7 per 100 d'enantol puro, 50 gr. di enantol impuro e 100 gr. di acroleina.

L'aldeide enantica si forma in piccola quantità trattando con acido nitrico gli acidi stearico e palmitico, ma allora è mescolata con acido enantilico (Bussy).

L'aldeide enantica è un liquido incoloro, mobile, di dens. $=0,8271$ a 17°, di odore penetrante, di sapore prima dolciastro, indi acre. Rifrange fortemente la luce. Assai solubile nell'alcole ed etere, poco nell'acqua. Bolle a 155-158° (Bussy), a 155-156° (Williamson); 155° (Tilley); 152° (Städeler, 1857). Densità di vapore $=4,178$-$4,100$, calcolata 3,954; Bouis la trovò variabile da 4,08 a 5,01.

Sottoposta ad un freddo prolungato ed in presenza di poca acqua fornisce dei cristalli incolori, solubili nell'alcole, insolubili nell'acqua, che sembrano costituire un idrato $= C^7H^{14}O,H^2O$ (Bussy). Assorbe rapidamente l'ossigeno per trasformarsi in acido enantilico. L'acido nitrico e cromico diluiti la convertono in acido enantilico.

Per l'azione dell'acido nitrico concentrato fornisce acido enantilico, acido caproico e un olio analogo al *nitracrol* di Redtenbacher. Riduce il nitrato di argento neutro: aggiungendo dell'ammoniaca all'aldeide, indi versandovi del nitrato d'argento, si produce una massa bianca, che scaldata depone dell'argento alle pareti del tubo con aspetto di specchio metallico. Per l'azione del solfuro d'ammonio fornisce l'*enantotialdina* (*vedi*).

Trattata col percloruro di fosforo fornisce il cloruro $C^7H^{14}Cl^2$ (Limpricht, 1857). Con potassa caustica ingenera enantilato di potassio ed un olio analogo alla *resinaldeide*. Per la potassa fusa si trasforma in enantilato di potassio con isviluppo d'idrogeno.

Per l'azione dell'idrogeno nascente genera l'alcole eptilico (Bouis e Carlet, 1862). Trattata con calce caustica si scompone in alcole eptilico, *enantilone* (eptilacetone), *caprilene* C^8H^{16} e *nonilene* C^9H^{18} (Fittig, 1861). Tilley, scaldando 1 p. di enantol con 6 p. di idrato potassico ottenne un olio bollente a 120°, contenente 79,3 per 100 di C e 13,3 per 100 di H, e gli diede la formola $C^{14}H^{14}O$. Gmelin però crede che questo composto sia enantilacetone.

Secondo Williamson, sciogliendo l'aldeide enantilica in 4 vol. d'alcole e saturando il liquido con acido cloridrico, si ottiene dell'etere enantilico. Williamson pare adoprasse dell'aldeide enantilica in parte trasformata in acido enantilico, perchè U. Schiff nel 1869 trattando in modo identico dell'aldeide enantilica pura non ottenne etere enantilico ma invece una materia oleosa colorata che è *cloruro ossietile septenico*, $C^7H^{14}\begin{cases} O.C^2H^5 \\ Cl \end{cases}$ (1); questo composto non è solubile nell'acqua, per distillazione si scompone in gas cloridrico, etilene, cloruro d'etile, acqua ed in una serie d'idrocarburi condensati. Nella scomposizione di questo cloruro si forma anche una sostanza bollente a 240° che si combina coi bisolfiti alcalini, riduce i sali d'argento, e che probabilmente è l'aldeide dienantilica $C^{14}H^{26}O$ (Schiff); composto questo simile a quello ottenuto per l'azione del *zincoetile* sull'*aldeide enantilica* da Beilstein e Rieth (1863):

$$2C^7H^{14}O - H^2O = C^{14}H^{26}O.$$

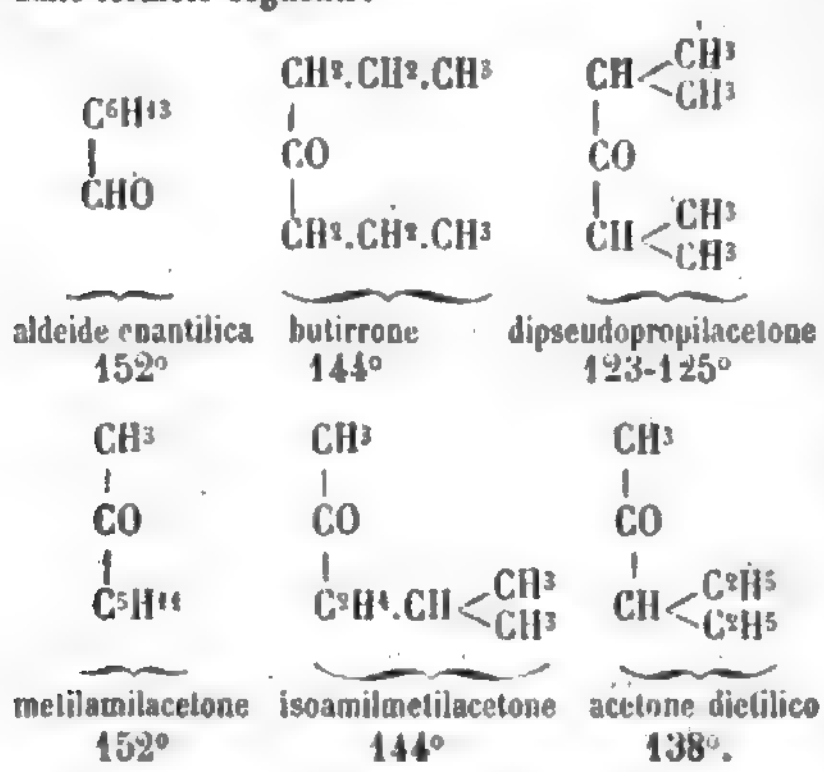
Metaenantol. — È isomero dell'aldeide enantilica. Si forma questo composto agitando l'aldeide enantilica con acido nitrico alla temperatura di 0°, e lasciando a sè per 24 ore. Si versa il tutto in una grande capsula e si espone in luogo freddo; dopo poco tempo si produce una bella cristallizzazione di metaenantol. Questa sostanza cristallizza dall'alcole bollente per raffreddamento; i cristalli si conservano anche a 5 6° e sono senza odore. Bolle a 230°, la potassa e la soda non vi agiscono a temperatura ordinaria. Non si conosce la sua costituzione chimica.

L'aldeide enantilica è isomerica coll'*acetone dietilato* ottenuto da Franckland, col *dipropilacetone*

(1) Analogo all'*etilcloridrina* che si ottiene coll'aldeide etilica nelle stesse condizioni. (I. G.).

Digitized by Google

(butirrone), col *dipseudopropilacetone*, coll'*isoamilmetilacetone* e coll'*amilmetilacetone*, come si scorge dalle formole seguenti:



Derivati clorurati e bromurati.

L'aldeide enantilica assorbe facilmente il cloro gasoso. Si forma la *tricloroenantaldeide*, $C^7H^{11}Cl^3O$, che è un olio più pesante dell'acqua, di odore aggradevole, e che distillato annerisce sviluppando acido cloridrico (Williamson, 1847).

Se l'enantol si mescola con una quantità di bromo bastante a rendere la miscela di un color rosso-bruno permanente, e quindi si distilla rapidamente con acqua, si ottiene un liquido incoloro, che sembra *aldeide enantilica monobromurata*, $C^7H^{13}BrO$ (Limpricht).

Composti coi bisolfiti alcalini.

L'aldeide enantilica forma composti cristallizzati coi bisolfiti alcalini; specialmente il composto col bisolfito sodico cristallizza facilmente e serve a riconoscere e purificare l'aldeide enantilica.

Solfito d'enantilammonio, $C^7H^{14}O.AzH^4.HSO^3$.— Si ottiene agitando l'aldeide enantilica con bisolfito d'ammonio e facendo disciogliere il prodotto nell'alcole bollente. Si prepara meglio per la combinazione diretta dell'aldeide coll'ammoniaca e anidride solforosa; perciò si fa passare dell'ammoniaca gasosa nell'aldeide enantilica, il liquido si scalda e si fa denso. Il prodotto si scioglie nell'alcole concentrato, e facendovi passare una corrente di anidride solforosa si depone una grande quantità di solfito enantilammonio cristallizzato (Tilley, 1848).

È in forma di prismi, solubili nell'acqua e nell'alcole. Scaldato con *calce potassica* in tubi chiusi e a 260-270° fornisce la *triessilammina*, $Az(C^6H^{13})^3$ (Petersen e Goessmann, 1857)

Solfito enantil-sodio, $C^7H^{14}O.HNaSO^3,2H^2O$. — Ottiensi (Bertagnini) coll'enantol grezzo, come fu detto più sopra. La massa cristallina che si ottiene si lascia all'aria per disseccarsi; indi si scioglie nell'alcole bollente e si asciugano i cristalli che da questo si ottengono; infine si lava con alcole sino a togliergli l'odore d'acroleina e lo si fa di nuovo cristallizzare dall'alcole bollente o da una piccola quantità d'acqua calda.

Cristallizza in pagliette brillantissime, grasse al tatto e di lieve odore d'aldeide enantilica. Solubile nell'acqua fredda e nell'alcole bollente, poco nell'alcole freddo. Bollito con acqua, si scompone, separando dell'enantol, e specialmente per l'aggiunta di un acido o di un alcali. L'ammoniaca vi produce un precipitato gelatinoso, che si ridisciogliè, e nel tempo stesso si portano alla superficie delle gocciole oleose. La soluzione di solfito d'enantil-sodio è assai stabile a freddo, e non s'intorbida per l'aggiunta d'acido cloridrico e solforico, e se si evita lo scaldamento della mescolanza si può farlo cristallizzare anche da un liquido acido. Il bromo e cloro lo scompongono a freddo; l'iodo lo scompone a caldo.

Coi sali di bario, argento e piombo fornisce dei precipitati bianchi. Secondo Mendeleieff (1862), dal composto baritico si può avere libero l'acido *enantilsolforoso*, $C^7H^{14}SO^3$, il quale scioglie l'idrato di zinco e di rame, e scaccia l'anidride carbonica, l'acido solforico e cloridrico dai loro sali di sodio. Il Mendeleieff considera i composti delle aldeidi coi bisolfiti alcalini come sali alcalini di acidi solfocopulati; ma per la costituzione chimica di questi composti vedi *Enciclopedia*, vol. I, pag. 581.

Solfito enantilpotassico. — È una massa gelatinosa che cristallizza dall'alcole in aghi.

Composti ammoniacali.

Eptilidene dibenzodiammide, $\left.\begin{matrix}(C^7H^5O)^2\\ C^7H^{14}\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$. — Si forma scaldando l'enantol (1 mol.) con 2 mol. di benzammide (Medicus, 1871):

$$\begin{matrix}C^6H^{13}\\ |\\ CHO\end{matrix} + 2\left(\begin{matrix}C^6H^5\\ |\\ CO.AzH^2\end{matrix}\right) = \underbrace{\begin{matrix}C^6H^{13}\\ |\\ CH(C^6H^5.CO.AzH)^2\end{matrix}}_{\text{eptilidene dibenzodiammide.}} + H^2O$$

Il prodotto si depone dall'alcole bollente in una massa fioccosa cristallina, insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere. Fonde a 128°. È neutro; la potassa bollente non lo scompone. L'acido cloridrico bollente lo scinde in enantol e benzammide. Come si vede dalle formole, si può considerare tanto come

Digitized by Google

un derivato della benzodiammide per sostituzione di C^7H^{14} a H^2, come un derivato dell'enantol in cui O è surrogato da due residui monovalenti della benzammide.

Il derivato nitrico $C^{21}H^{24}Az^4O^6$ si ottiene sostituendo la *nitrobenzammide* nella reazione precedente. Fonde a 170°. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere. Il solfuro d'ammonio lo trasforma in un derivato ammidato.

Idrenantilammide, $C^{21}H^{42}Az^2$ (sin. *Trienantilidendiammina*). — Tilley e Limpricht avevano trovato che l'aldeide enantilica per l'azione dell'ammoniaca si trasforma in una sostanza oleosa che credettero *enantiluro d'ammonio*.

L'azione dell'ammoniaca sull'enantole venne studiata più profondamente da U. Schiff. Facendo passare del gas ammonico secco sull'enantole secco, si osserva eliminazione d'acqua ed inalzamento di temperatura. Si ottiene così un olio giallo, di odore aromatico e molto stabile, che distilla a 400° inalterato (Schiff). Questo è l'*idroenantilammide*, composto analogo all'*idrobenzammide*.

$$Az^2\begin{cases}C^7H^{14}\\C^7H^{14}\\C^7H^{14}\end{cases}\qquad \underbrace{Az^2\begin{cases}C^7H^6\\C^7H^6\\C^7H^6\end{cases}}_{\text{idrobenzammide.}}$$

Questa diammide non si combina nè cogli acidi, nè coi cloruri metallici, e riduce le soluzioni d'argento a caldo. Scaldato a 300° per poche ore, il composto imbrunisce e manda odore dell'olio animale di Dippel.

Se l'enantole viene agitato coll'ammoniaca liquida si ha una massa bianca, di aspetto cristallino, da cui l'etere estrae un olio giallo identico a quello ottenuto col gas ammoniaco secco (Schiff).

L'*idrenantilammide* bollita con acqua fornisce la *trienantoaldina* $C^{21}H^{41}AzO$; scaldata, in tubi chiusi, con acqua a 120-130°, si forma una miscela di *tri e tetraenantoaldina*, $C^{28}H^{53}AzO$. Queste *enantoaldine* sono liquidi oleosi, gialli, che si colorano in rosso, insolubili nell'acqua, e privi di proprietà basiche. Questi composti distillati con calce forniscono piccole quantità di una sostanza somigliante alla chinoleina per l'odore, la più gran parte si decompone in carburi; ossidati con acido nitrico danno degli acidi grassi (Schiff, 1868).

Composti colle ammine.

L'enantol agisce sulle ammine come tutte le altre aldeidi, cioè si formano composti in cui l'idrogeno ammoniacale dell'ammina è sostituito dal residuo bivalente dell'aldeide (Schiff); così, ad es., colla toluidina si ha:

$$\underbrace{C^7H^6.(AzH^2)^2}_{\text{toluilendiammina}} + 2C^7H^{14}O = \underbrace{C^7H^6.(Az.C^7H^{14})^2}_{\text{diseptenetoluilenediammina.}} + 2H^2O$$

Alcuni di questi composti trovansi descritti in quest'Opera agli articoli AMILAMMINA e ANILINA (vol. I, pag. 746, e vol. II, pag. 280 281). I derivati delle altre ammine saranno descritti agli articoli TOLUIDINA, ROSANILINA, ecc.

EPTILICI ETERI (*chim. gen.*). — *Etere eptiletilico*, $C^7H^{15}.O.C^2H^5$. — Ottenuto per l'azione del sodio su una miscela d'ioduro d'etile ed alcole eptilico (Wills, 1854; Petersen, 1861).

È liquido incoloro, mobile, di odore aromatico distinto da quello dell'alcole corrispondente. Brucia con fiamma chiara. Insolubile nell'acqua, si scioglie in alcole ed etere. Bolle a 177°, densità = 0,791 a 16°, densità di vapore = 5,095 (calcolata = 4,998).

Etere eptilmetilico, $C^7H^{15}.O.CH^3$. — Per l'azione dell'ioduro di metile sull'eptilato sodico, $C^7H^{15}NaO$. È liquido mobile, di odore penetrante, insolubile nell'acqua, solubile in alcole ed etere; bolle a 160°,5-161°, densità = 0,830 a 16°,5 (Wills).

Etere eptilamilico, $C^7H^{15}.O.C^5H^{11}$. — Ottenuto analogamente ai precedenti Si separa difficilmente per distillazioni frazionate. È liquido incoloro, mobile, bolle a 220-221°, densità = 0,608 a 20° (Wills).

EPTILICO ALCOLE. $C^7H^{16}O$ (sin. *Alcole enantilico*) (*chim. gen.*). — Teoricamente sono possibili numerosi alcoli eptilici isomeri, cioè 17 *primarii*, 14 *secondarii* e 7 *terziarii*. Al presente se ne conoscono quattro, uno primario, uno secondario e due terziarii.

Alcole eptilico primario, $\begin{matrix}C^6H^{13}\\|\\CH^2.OH\end{matrix}$. — Fu preparato in varii modi:

1° Distillando l'olio di ricino con potassa si ottiene un alcole che da alcuni è considerato come alcole eptilico, e da altri chimici fu descritto come alcole caprilico. Bouis, Moschnin, Squire e Cahours lo ritengono alcole caprilico; Wills, Railton e Petersen sostengono che in questa reazione si forma alcole eptilico.

Bouis (1851), distillando 2 parti d'olio di ricino con 1 p. di potassa solida, ottenne alcole caprilico, acido sebacico e idrogeno:

$$\underbrace{C^{18}H^{34}O^3}_{\text{ac. ricinolico}} + 2KHO = \underbrace{C^{10}H^{16}K^2O^4}_{\text{ac. sebacico}} + \underbrace{C^8H^{18}O}_{\text{alcole caprilico.}} + H^2$$

Egualmente l'ottenne distillando nello stesso modo la ricinolamite e l'acido ricinolico. Bouis fa osser-

Digitized by Google

vare che se dall'acido ricinolico derivasse l'alcole eptilico e non il caprilico, si dovrebbe sviluppare dell'anidride carbonica, il che non avviene.

Moschnin, sotto la direzione di Liebig, analizzando l'alcole, il cloruro e l'acido eptilsolforico che ne deriva, giunse agli stessi risultati di Bouis.

Wills (1854), contrariamente a Bouis, ottenne dell'alcole eptilico e ne descrisse tre eteri misti. Secondo Wills, si prepara l'alcole enantilico saponificando l'olio di ricino con soluzione di potassa e separando il sapone con cloruro di sodio; la massa solida si fonde con $^1/_2$ del suo peso di potassa solida, sino al momento che si svolge odore aromatico, e si distilla la mescolanza in una storta di rame. Dal liquido oleoso si separa, per distillazioni frazionate, la parte bollente a 178° che è alcole eptilico.

Cahours (1854), colla preparazione e l'analisi della caprilammina e suoi sali, confermò in parte le ricerche di Bouis.

Railton (1853) determinò la densità di vapore dell'alcole proveniente dall'olio di ricino, usando tutte le precauzioni per evitare l'ossidazione della sostanza, e la trovò = 4,019, la quale, secondo Railton, s'accorda colla formola $C^7H^{16}O$ dell'alcole eptilico.

Secondo Limpricht (1855), distillando l'olio di ricino con potassa, non si otterrebbe nè alcole eptilico nè alcole caprilico, ma aldeide caprilica; il liquido bollente a 178°, che ne ricavò, diede composti definiti coi bisolfiti alcalini. In seguito Städeler riconobbe che il composto ottenuto da Limpricht non è aldeide caprilica, ma un suo isomero, cioè l'acetone *metilenantilico* (che lo stesso chimico ottenne anche distillando una miscela di enantilato ed acetato di sodio), e contemporaneamente si forma anche dell'alcole eptilico, secondo le equazioni seguenti:

$$\underbrace{C^{18}H^{34}O^3}_{\text{ac. ricinolico}} + 2KHO = \underbrace{CH^3.CO.C^6H^{13}}_{\text{metilenantol.}} + C^{10}H^{16}K^2O^4 + 2H^2$$

$$C^{18}H^{34}O^3 + 2KHO = C^7H^{16}O + C^{10}H^{16}K^2O^4 + CH^4.$$

Lo sviluppo del carburo CH^4 in questa reazione pare però non sia stato osservato.

Importanti sono le ricerche di Petersen (1861), secondo le quali, come osservò Staedeler, nella distillazione del ricinoleato di sodio con idrato di sodio si otterrebbe alcole eptilico e metilenantol. Esso dà il seguente processo di preparazione per l'alcole eptilico: il ricinoleato di sodio è distillato per piccole porzioni con un eccesso d'idrato sodico; i prodotti che distillano tra 170 e 180° sono rettificati nell'idrato di potassio, lavati ed agitati con soluzioni concentrate di bisolfito sodico per togliere il metilenantol. La mescolanza si rapprende in una poltiglia densa che si spreme e poi si lava con etere più volte. I liquidi eterei, separati per filtrazione, si distillano per iscacciare l'etere, ed il residuo è trattato con bisolfito di sodio sino a che non si forma più deposito gelatinoso. L'olio che resta si rettifica nella potassa, si lava con acqua e si dissecca. Da quest'alcole Petersen preparò varii composti, che sono descritti come derivati eptilici.

Dachauer crede che in questa reazione si produca contemporaneamente metilenantol ed alcole caprilico.

Dietro ricerche di Ernest e Chapmann (1865), risulta che distillando l'olio di ricino con eccesso di alcali si forma alcole octilico (caprilico) mescolato a poco alcole eptilico.

Dal sin qui esposto pare risultare che in questa complicata reazione degli alcali sull'olio di ricino si formi contemporaneamente dell'alcole eptilico e caprilico, e del metilenantol. Il rapporto quantitativo poi fra questi tre corpi varierà a seconda del modo d'esperimentare e secondo la quantità d'alcali impiegata.

I risultati delle ricerche di Bouis furono accettati da molti chimici, fra i quali Wurtz e Kolbe. Anzi il Kolbe ammise che l'alcole caprilico di Bouis fosse un alcole secondario, cioè *metilessilcarbinolo*

$$\begin{array}{l} C^6H^{13} \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

, e Schorlemmer confermò queste vedute perchè ossidando l'alcole caprilico di Bouis ne ricavò l'acetone *metilenantilico* o *metilenantol*.

Henry Watts (*Dictionary of chemistry*, vol. 4°) fa osservare che la differenza in carbonio fra i due alcoli eptilico e octilico è di 1,4 per 100 e che bastano piccole quantità di metilenantol (contenente 75 per 100 C) perchè aggiunto all'alcole eptilico (con 72,4 per 100 C) possa questo raggiungere la cifra di 73,4 per 100 C, che è quella dell'alcole octilico, ed è quindi probabile che alcuni abbiano analizzato dell'alcole eptilico contenente ancora del metilenantol.

2° Faget (1862) trasse l'alcole eptilico dai residui della distillazione dell'olio proveniente dalle feccie di vino. Sottomise a distillazioni frazionate i liquidi bollenti al dissopra di 133° e separò la parte che distilla da 155 a 173°; questa frazione rettificata più volte sulla potassa fornisce l'alcole eptilico bollente a 155-160°.

3° L'enantol, lasciato lungo tempo in contatto con calce caustica, a temperatura ordinaria, o scaldando

Digitized by Google

un poco a bagno maria, indi distillando e sottomettendo il liquido a frazionate distillazioni, fornisce alcole eptilico (Fittig, 1861).

4° L'idruro d'eptile C^7H^{16} dei petrolii viene trasformato prima in cloruro; e questo, scaldato dodici ore a 150-160° con acetato di potassio, si trasforma in acetato d'eptile, il quale, distillato con potassa caustica, ingenera alcole eptilico (Schorlemmer, Pelouze e Cahours) (vedi più innanzi *Alcole eptilico secondario*).

5° Bouis e Carlet (1862) l'ottennero trattando l'enantol con idrogeno nascente. Si scioglie l'enantol coll'acido acetico, vi si aggiunge dello zinco granulato e si sottomette la miscela ad una certa pressione per facilitare l'azione dell'idrogeno. Si forma così dell'etere eptilacetico, che si purifica levando l'enantol in eccesso con bisolfito di sodio. Quest'etere sdoppiato con potassa dà alcole eptilico.

L'alcole eptilico è un liquido oleoso, incoloro, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere. Densità = 0.819 a 23° (Stäedeler) e 0.792 (?) a 16°.5 (Wills). Bolle a 178° (Wills), a 177-177°,5 (Stäedeler), 178°5 (Petersen), a 171-173° (Fittig), 173° (Chapmann), a 164-165° (Bouis, Carlet e Schorlemmer), a 155-160° (Faget), 168° (Cahours). Ha odore analogo all'alcole octilico; densità di vapore = 4,16, calcolata 4,07 (Faget).

Distillato con cloruro di zinco fuso, fornisce eptilene (Bouis e Carlet). Scaldato con eccesso di *calce potassica*, genera enantilato di potassio con isviluppo d'idrogeno (Faget). Trattato con acido cloridrico in presenza d'un eccesso d'acetato potassico, fornisce l'etere acetico corrispondente (Faget). Con acido solforico fornisce l'acido eptilsolforico. Il percloruro di fosforo agisce energicamente sull'alcole eptilico ottenuto dall'olio di ricino, e dà un cloruro d'eptile bollente a 175°.

Non si sa ancora se questi alcoli preparati in modi sì differenti abbiano la stessa costituzione chimica. Se si accettano i risultati delle ricerche di Petersen, se ne può dedurre che l'alcole eptilico ottenuto dall'olio di ricino probabilmente è *primario* e *normale*, perchè: 1° fornisce un acido con egual numero di atomi di carbonio; 2° il suo punto d'ebollizione, circa 176° in media, differisce di 19° dall'alcole *essilico* normale bollente a 157°, secondo Zincke (1871), come esige la legge di Kopp; 3° fornisce un cloruro bollente a 175°, cioè a temperatura molto più elevata di quella dei cloruri preparati cogli altri alcoli eptilici.

L'alcole ottenuto da Faget non può considerarsi quale alcole secondario, (come vogliono alcuni) perchè fornisce acido enantilico e non un acetone.

Alcole eptilico secondario. — Da ricerche recenti (1872) di Schorlemmer risulta che dall'idruro di eptile normale de' petrolii si possono ottenere due alcoli eptilici; uno secondario bollente a 160-162°

$$\text{e sarebbe il } \textit{metilamilcarbinolo} = \begin{array}{c} C^5H^{11} \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array}, \text{ che per}$$

ossidazione del suo acetone fornisce acido acetico e acido valerianico normale; l'altro sarebbe l'alcole eptilico primario bollente a 170-172°, che fornisce all'ossidazione acido enantilico bollente a 219-222°. Esso è identico forse con quello ottenuto dall'olio di ricino.

Si preparano questi due alcoli facendo passare il cloro secco nel vapore dell'idruro d'eptile normale bollente; si ottiene una miscela di cloruri primario e secondario che si scalda a 200° con un miscuglio di acido acetico e acetato di potassio. Gli eteri acetici ottenuti si trattano con potassa caustica, e finalmente si separano gli alcoli formati, per distillazioni frazionate (Schorlemmer 1872).

Alcoli eptilici terziarii.

Dimetilpseudobutilcarbinolo (alcole pseudoeptilico),

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3—C.OH \\ | \\ CH^3. \end{array}$$

Ottenuto da Markorwnikoff (1871) trattando l'iodidrato di pseudoeptilene con ossido d'argento. Bolle a 123-132°. Per ossidazione non dà acetone, ma degli acidi contenenti minor numero d'atomi di carbonio.

$$\textit{Trietilcarbinolo}, \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array}\!\!>C.OH. \text{ — Ottenuto da}$$

Prjianitschnikow e Nachapetian (1871) per l'azione del zincoetile sul cloruro di propionile. Bolle a 140-142° e si fa denso a —20°. Ossidato col miscuglio cromico non dà acetone ma eptilene, acido acetico e forse acido propionico.

Alcole silico-eptilico (sin. *trietilsilicol* di Ladenburg) $SiC^6H^{15}.OH = Si\begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5. \\ OH \end{cases}$ — Si sa che il silicio, come elemento tetravalente, forma una serie di composti in tutto analoghi ai derivati del carbonio, come risulta dalle ricerche di Wöhler e Buff, Friedel, Crafts e Ladenburg. Alcuni dei derivati dell'idruro di silicio SiH^4 rientrano nella serie dei composti eptilici, e specialmente di un alcole *eptilico terziario*. Questi composti rappresentano il *trietilcarbinolo* e

Digitized by Google

suoi derivati, in cui un atomo di carbonio è sostituito da uno di silicio.

Il Ladenburg, seguendo la nomenclatura di Kolbe, chiama *silicol* l'idruro di silicio SiH^4 e quindi *trietilsilicol* l'alcole *silico-eptilico*.

L'alcole *silico-eptilico* può ottenersi scaldando a 200° l'etere silico-eptilico, con acqua:

$$\underbrace{SiC^6H^{15}.OC^2H^5}_{\text{etere silico-eptilico.}} + H^2O = C^2H^5.OH + SiC^6H^{15}.OH$$

Si forma egualmente trattando il cloruro silico-eptilico $SiC^6H^{15}.Cl$ con soluzione acquosa d'ammoniaca.

È un liquido bollente a 153°,5, densità = 0,8709 a 0°, densità di vapore, col metodo Hoffmann, = 124,3, calcolata = 132(H = 2).

È insolubile nell'acqua, solubile in alcole ed etere. Brucia con fiamma chiara ed ha odore canforato. Il sodio vi si scioglie svolgendo idrogeno. Trattato con cloruro d'etile, vi ha elevamento di temperatura, e sviluppa acido cloridrico, e nel tempo stesso si forma una sostanza che sembra l'etere acetico corrispondente.

Il trietilsilicol si scioglie nell'acido solforico, e diluendo il liquido con acqua si separa un olio bollente verso i 200°, che sembra ossido di silicio-eptile. Riscaldando il trietilsilicol con acido solforico fumante si sviluppa dell'anidride solforosa e dei gas che brociano con fiamma chiara. Dal residuo, trattato con acqua, si separa l'acido silicopropionico solubile nella potassa (Ladenburg, 1872):

$$Si(C^2H^5)^3.OH + SO^3 = SiC^2H^5O^2H + 2C^2H^4 + H^2 + SO^2.$$

L'acido solforico agisce come ossidante ed il trietilsilicol si comporta come un alcole terziario. Coll'acido cromico o colla miscela cromica non si altera.

Il bromo non agisce a freddo sull'alcole silicoeptilico, ma a caldo scompare il colore del bromo e si sviluppa acido bromidrico. Il prodotto bromurato non è distillabile e non si scompone coll'acqua, nè coll'acetato di potassio a 120°; ma cede facilmente il bromo se scaldato con soluzione alcolica di potassa, e dalla soluzione l'acqua precipita con olio bollente tra 150-250°, non analizzato (Ladenburg, 1872).

Sciogliendo il trietilsilicol nell'etere secco e trattando la soluzione con sodio si ha un violento sviluppo di idrogeno e formazione dell'alcoolato sodico che resta sciolto per l'aggiunta di sufficiente quantità di etere. In questa soluzione facendo passare una corrente di anidride carbonica, si ha un precipitato che, separato dall'acqua madre e lavato con etere anidro, si dimostra all'analisi come $CO\left\{\begin{matrix}ONa\\OSiC^6H^{15}\end{matrix}\right.$, corrispondente cioè all'etilcarbonato sodico.

Esso è facilmente scomponibile ed in presenza dell'acqua si scinde in bicarbonato sodico e alcole silicoeptilico:

$$CO\left\{\begin{matrix}ONa\\OSiC^6H^{15}\end{matrix}\right. + H^2O = SiC^6H^{15}.OH + NaHCO^3.$$

Una simile scomposizione subisce pel riscaldamento e distilla dell'ossido silicoeptilico restando del carbonato sodico:

$$2\,CO\left\{\begin{matrix}ONa\\OSiC^6H^{15}\end{matrix}\right. = CO^2 + Na^2CO^3 + (SiC^6H^{15})^2O.$$

Questo è il primo composto contenente silicio, carbonio e sodio, che per riscaldamento non fornisce come residuo acido silicico, ma invece carbonato di sodio (Ladenburg, 1872).

Cloruro silico-eptilico o *cloruro di silicio trietilato*, $SiC^6H^{15}.Cl$. — Si forma scaldando a 180°, in tubi chiusi, molecole eguali di cloruro d'acetile ed etere silico-eptilico. Si separa per distillazione dall'etere acetico formato.

È liquido bollente a 143,5, densità = 0,9249 a 0°. Sembra che sia attaccato dall'alcole a freddo. Con soluzione acquosa di nitrato d'argento si precipita subito cloruro d'argento (Ladenburg, 1871).

Etere silicoeptilacetico, $SiC^6H^{15}.O.C^2H^3O$. — Si ottiene facilmente scaldando a 280° in tubi chiusi una miscela di anidride acetica ed etere silicoeptilico (Ladenburg, 1872):

$$SiC^6H^{15}.OC^2H^5 + (C^2H^3O)^2O = SiC^6H^{15}.OC^2H^3O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O.$$

Si separano i due acetati formatisi per distillazioni frazionate.

È un liquido bollente a 168°, di odore etereo; di densità = 0,9039 a 0°, dens. di vapore = 164,7. Si scompone, stando lungo tempo all'aria o in presenza dei carbonati alcalini, in acido acetico ed alcole silicoeptilico, che si depone in forma oleosa, mentre la soluzione acquosa contiene l'acetato alcalino.

Questo è un buon metodo per preparare l'alcole silicoeptilico (Ladenburg, 1872).

Etere silico-eptilico,

$$SiC^6H^{15}.OC^2H^5 = Si\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\O.C^2H^5.\end{matrix}\right.$$

Ottenuto da Ladenburg per l'azione del zincoetile e sodio sull'etere silicico, $Si(OC^2H^5)^4$.

Liquido bollente a 153°, densità = 0,8414 a 0°, dens. di vapore = 161,1, calcolata = 160. Si scioglie nell'acido solforico. Scaldato a 250° con soluzione alcolica d'ammoniaca, non è intaccato. L'acido iodi-

Digitized by Google

drico vi agisce energicamente e fornisce ioduro d'etile ed *ossido silico-eptilico* (ossido di silicio trietilato):

$$2\,Si(C^2H^5)^3.OC^2H^5 + 2HI = (SiC^6H^{15})O + 2C^2H^5I + H^2O.$$

Quest'ossido silico-eptilico, che sarebbe l'etere semplice corrispondente all'alcole silico-eptilico, ed $= \begin{matrix} SiC^6H^{15} \\ SiC^6H^{15} \end{matrix} > O$, fu già ottenuto da Friedel e Crafts (1865) scaldando in vasi chiusi, a 180-200°, per 18 ore, del zincoetile con ossicloruro di silicio; come pure gli stessi chimici lo rinvennero, quale prodotto secondario, nella preparazione del *silicio-etile* $Si(C^2H^5)^4$. Ladenburg trovò pure che si forma per scomposizione del cloruro silico-eptilico, insieme all'alcole silico-eptilico.

Questo composto si forma trattando il trietilsilicol con anidride fosforica; la reazione è assai energica e si termina scaldando al bagno maria, infine si aggiunge acqua che separa l'acido silicoeptilico in forma oleosa. Si lava, si secca e lo si distilla. Si genera in virtù dell'equazione (Ladenburg, 1872):

$$2(SiC^6H^{15}.OH) - H^2O = (SiC^6H^{15})^2O.$$

Egualmente prende origine per la scomposizione del cloruro silico-eptilico in presenza della potassa:

$$2(SiC^6H^{15}.Cl) + 2KHO = (SiC^6H^{15})^2O + 2KCl + H^2O.$$

L'*ossido silico-eptilico* è un liquido oleoso bollente a 224-229°, di densità $= 0,8831$ a 0°. Si scioglie nell'acido solforico concentrato. Il suo odore non è molto sgradevole (Ladenburg, 1872).

EPTILIDENE (1), C^7H^{12} (sin. *Enantilidene*, *Septine*) (*chim. gen.*). — Carburo della serie acetilenica, C^nH^{2n-2}, scoperto da Limpricht (1857). L'enantol trattato col percloruro di fosforo fornisce il cloruro $C^7H^{14}Cl^2$, che per l'azione della potassa alcolica genera l'eptilene monoclorurato $C^7H^{13}Cl$. Questo, scaldato in vasi chiusi, a 140°, con potassa alcolica, perde acido cloridrico e dà il carburo C^7H^{12}.

Truchot ottenne lo stesso carburo trattando con potassa alcolica l'eptilene bromato. Fu rinvenuto da Schiff (1868) fra i prodotti della reazione dell'anilina sull'enantotialdina in eccesso (*vedi*).

È un liquido di odore agliaceo, più leggero dell'acqua, bollente a 106-108° (103° Truchot). Brucia con fiamma fuliginosa; densità $= 0,735$ a 20° (Truchot). È solubile in alcole, etere e benzina. Il bromo vi si combina energicamente formando un bibromuro $C^7H^{12}Br^2$. Col bromo in eccesso ed alla luce, dopo lungo tempo, sviluppa acido bromidrico, e forma $C^7H^{10}Br^4$, il quale lavato ed essiccato costituisce un olio giallo di odore di finocchio, più denso dell'acqua, decomponibile per distillazione, solubile in etere e benzina, poco nell'alcole.

La potassa alcolica lo decompone producendo un olio di odore agliaceo. Il sodio a freddo non vi ha azione, ma a caldo vi agisce energicamente, distruggendo ed infiammando il prodotto (Limpricht e Rubien, 1867).

Si conosce un polimero di questo carburo, che si forma trattando con acido solforico concentrato l'olio leggero proveniente dalla distillazione del cannel-coal. Per distillazioni frazionate si separa un carburo $C^{14}H^{24}$, che sarebbe il *dieptilidene*. È un olio incoloro, meno denso dell'acqua, molto rifrangente, di odore analogo a quello delle radici di *daucus carota* o del *pastinaca sativa*. Si combina col bromo sviluppando acido bromidrico e formando un liquido incoloro, $C^{14}H^{24}Br^2$, che al calore si decompone con deposito di carbone e sviluppo di acido bromidrico. L'acido nitrico vi agisce energicamente formando, a quanto sembra, dei prodotti nitrosostituiti. Ossidato con bicromato potassico ed acido solforico, fornisce anidride carbonica, acido formico acetico, ed acidi grassi superiori (Schorlemmer, 1866). Esso sta all'eptilidene come il diamilene all'amilene:

$(C^nH^{2n-2})^2$	$(C^nH^{2n})^2$
C^7H^{12}	C^5H^{10}
eptilidene	amilene,
$C^{14}H^{24}$	$C^{10}H^{20}$
dieptilidene	diamilene.

EPTILSOLFORICO ACIDO, $SO^2 < \begin{matrix} OH \\ O.C^7H^{15} \end{matrix}$ (*chim. gen.*). — Si prepara mescolando con precauzione 2 parti di alcole eptilico con 1 p. di acido solforico concentrato e raffreddando la miscela. Dopo poco tempo si formano due strati, il superiore dei quali contiene l'acido eptilsolforico. Separato questo strato, si satura con carbonato di bario e idrato di bario; si evapora quindi a leggero calore. Cristallizza così l'eptilsolfato di bario $(C^7H^{15}SO^4)^2Ba + H^2O$ in piccole scaglie bianche, grasse al tatto, di sapore amaro, solubilissime nell'acqua e nell'alcole. A 50° comincia a decomporsi (Petersen). L'eptilsolfato di bario, secondo Bouis e Carlet, non si scompone a 100° e non contiene acqua di cristallizzazione.

I sali di potassio e calcio sono egualmente solubili nell'acqua e nell'alcole.

EQUISETO (*Equisetum*) (*chim. agron.*). — Genere di piante della famiglia delle felci, che novera sette

(1) Questo nome apparterrebbe più giustamente al carburo C^7H^{16} contenuto nel così detto *cloruro d'eptilene* $C^7H^{14}Cl^2$ derivato dell'aldeide enantilica Schiff, seguendo la nomenclatura di Hoffmann, chiama il carburo C^7H^{16} *septene*, C^7H^{13} *septenile*, C^7H^{12} *septine*. (I. G.).

Digitized by Google

ed otto specie, tutte proprie all'Europa, e che debbono essere conosciute per la frequenza con cui si incontrano nei nostri terreni, e pel danno che recano alcune di esse ed il vantaggio che si può trarre da altre.

Gli equiseti hanno le radici vivaci, gli steli fistolosi, articolati, striati, ruvidi al tatto, e portanti ad ogni articolazione una vagina dentata, che dà origine a frondi verticali che si considerano come foglie, quantunque organizzate come gli steli.

Quattro sono le varietà di equiseti che si conoscono meglio, il primo dei quali, considerandoli in ordine alla loro utilità, è l'equiseto dei fiumi, che porta steli dritti, alti circa tre piedi, foglie lunghe, tetragone, in numero di venti e più ad ogni verticillo; fioriferi nudi ed alti appena un piede.

Trovasi questo sulle rive dei fiumi e negli stagni, d'onde il suo nome botanico di *equisetum fluviale*, ma domina sempre colà dove l'acqua è pura. I Romani ne mangiavano i giovani germogli, conditi come gli asparagi; il bestiame gli appetisce, in particolar modo i maiali e le vacche; in queste ultime però dicesi che, mangiandone, producono la singolare proprietà di rendere il burro color piombino e poco aggradevole all'occhio.

Braconnot, che ne fece l'analisi immediata, trovò in questa specie di equiseto le seguenti sostanze:

Acqua	406,64
Legnoso	26,48
Silice	21,60
Acido pettico	11,32
Solfato di calce	6,10
Equisetato di magnesia	5,50
Materia estrattiva insolubile nell'alcole	5,00
Cloruro di potassio	4,90
Materia zuccherina solubile nell'alcole	4,30
Fosfato di calce	1,00
Calce	0,80
Acetato di magnesia	0,71
Materia grassa	0,40
Albumina	0,10
Fosfato di potassa	0,05
Solfato di potassa	5,10
	500,00

Le ceneri di quest'erba vennero egualmente analizzate dal Braconnot, che le trovò eguali al 21 per 1000, e in esse distinse specialmente:

Silice	12,00
Solfato di calce	3,39
» di potassa	2,83
Cloruro di potassio	2,72
Carbonato di calce	1,46
Magnesia	0,66
Fosfato di calce ferruginoso	0,55
Potassa unita in parte alla silice	=
	23,61

Le analisi sulle ceneri eseguite dal Berthier ci dimostrano pure che questa pianta ama soprammodo la silice, di cui la metà circa delle ceneri è formata.

La seconda specie di equiseto è l'invernale (*equisetum hyemale*), che ha gli steli alti due piedi, alquanto frondosi alla cima, e foglie scarse. Cresce nei boschi umidi, e fiorisce nell'inverno: gli artefici in legno ed in metallo adoprano i suoi steli per dare la pulitura ai risultati del loro lavoro, per cui sotto il nome di *rasparella* è assai conosciuto, e se ne fa un commercio piuttosto importante.

Le ceneri di questa specie furono egualmente analizzate da Braconnot, che le trovò costituite da:

Silice	8,75
Solfato di potassa	0,33
Cloruro di potassio	0,28
Carbonato di calce	0,93
Fosfato di calce	0,80
Potassa mista in parte alla silice	0,72
	11,81

Questo numero indica la quantità di cenere fornita dalla pianta abbruciata, dopo che venne asciugata a 100°.

L'equiseto delle paludi (*equisetum limosum*) ha gli steli alti un piede, provveduti da verticilli con cinque fino a nove foglie semplici e brevi; la spiga a fiori non ha foglie speciali. Cresce nelle acque stagnanti, coprendo spazii molto estesi sull'orlo degli stagni e delle paludi fangose. Le ceneri di questa pianta salgono al 15 per 100, asciugate al calore dell'acqua bollente, e contengono:

Silice	6,50
Solfato di potassa	2,20
Cloruro di potassio	1,20
Carbonato di calce	1,50
Magnesia	0,30
Solfato di calce	3,30
Fosfato di calce ferruginoso	traccie
	15,00

EQUIVALENTI CHIMICI (*chim. gen.*). — Come i corpi indecomposti o elementi chimici si combinano tra loro in proporzioni determinate e costanti; così secondo le proporzioni medesime possono gli uni agli altri sostituirsi. A mo' di esempio, 35,5 parti di cloro si combinano con 1 parte d'idrogeno, oppure con 108 p. d'argento, e con 39 p. di potassio, ecc.; ma se si vuol sostituire l'argento all'idrogeno nell'acido cloridrico, occorrono 108 p. di metallo per ogni parte d'idrogeno sostituito; e se si vuol sostituire nel cloruro argentico l'argento con il potassio, occorrono costantemente 39 p. di potassio per ogni 108 di argento. Quindi 108 p. d'argento valgono 1 p. d'idrogeno; 39 p. di potassio quanto 108 p. d'argento e quanto 1 p. d'idrogeno. Da ciò venne

Digitized by Google

che le quantità ponderali secondo le quali i corpi semplici si uniscono chimicamente tra di loro si dissero *equivalenti chimici*.

Per rappresentare gli equivalenti chimici con numeri fissi ed invariabili, si dovè scegliere un'unità. Berzelius, pensando che l'ossigeno è uno dei corpi indecomposti più importanti che si trovino in natura, e quello che nei fenomeni chimici più spesso e più attivamente degli altri interviene, propose e adottò di prendere per unità l'ossigeno fatto eguale a 100, e per molti e molti anni questa fu l'unica unità che si avesse. Ma più tardi, massime in seguito ad alcune osservazioni di Prout, che pretendeva dimostrare che gli equivalenti dei corpi elementari erano tutti multipli di quello dell'idrogeno (ma più perchè le cifre che rappresentano gli equivalenti chimici riferiti a 100 p. di ossigeno sono molto grandi e quasi tutte frazionarie, mentre quelli riferiti ad 1 p. d'idrogeno sono molto minori e per la più parte intieri), si preferì di seguire questa seconda unità, oggi universalmente accettata; per la qual cosa ad ognuno è dato poter ritenere a memoria tutti o quasi tutti i singoli pesi equivalenti, e chiunque trova maggior facilità nei calcoli relativi alle operazioni chimiche. Del resto, moltiplicando per 12,5 gli equivalenti riferiti all'idrogeno, si trasformano negli altri riportati a 100 p. d'ossigeno: perchè l'equivalente dell'ossigeno è 8(H = 1), quindi si ha:

$$8 : 1 :: 100 : x = 12,5.$$

Quando noi vediamo che con una parte d'idrogeno si combinano sempre ed unicamente 35,5 p. di cloro, 108 p. d'argento e 39 p. di potassio, restiamo ben convinti e persuasi che queste quantità rappresentano un equivalente di cloro, d'argento e di potassio: ma quando noi troviamo, conforme la legge delle proporzioni multiple, che il cloro si unisce, non in una sola, ma in due proporzioni diverse col rame e coll'argento, che parimente l'ossigeno si unisce con il piombo e con il ferro in tre proporzioni diverse, che il solfo si unisce col potassio e con il sodio almeno in cinque differenti proporzioni, vien subito fatto di domandarci: hanno i corpi elementari un equivalente chimico ora maggiore, ora minore, a seconda delle loro diverse combinazioni? Oppure l'equivalente chimico è una quantità costante e determinata per ogni corpo indecomposto? Nel primo caso tutte le combinazioni avverrebbero tra 1 equivalente di un dato corpo con 1 equivalente di uno o di più altri corpi elementari; nel secondo ad 1 equivalente di un corpo indecomposto si potrebbe combinare ora 1, ora 2, ora 3 ecc. equivalenti di un altro, o di più altri corpi elementari. Gerhardt evidentemente inclinava alla prima opinione, poichè ammetteva un diverso peso proporzionale pel *ferroso* (radicale dei sali ferrosi), e pel *ferrico* (radicale dei composti ferrici); ma i chimici tutti, quando il dualismo chimico era in auge, tenevano di preferenza alla seconda maniera di opinare.

L'equivalente di un corpo semplice, che unendosi coll'idrogeno in una sola proporzione dà origine ad un solo composto, si trova facilmente; ma la maniera più generale per la determinazione stessa, e che vale anche quando un dato corpo indecomposto non contrae combinazione coll'idrogeno, sta nel sostituire un elemento ad un altro che sia già combinato con 1 equivalente od una parte d'idrogeno. Il cloro forma, combinandosi coll'idrogeno, solamente l'acido cloridrico composto di 2,7 d'idrogeno e 97,3 per 100 di cloro; quindi si ha la proporzione:

$$2,7 :: 97,3 :: 1 : x = 35,5,$$

dalla quale si ricava 35,5 come peso equivalente del cloro. Una volta ciò stabilito, noi possiamo con ogni facilità determinare l'equivalente di tutti i corpi che si uniscono al cloro in una sola proporzione. Sia, per esempio, da conoscere l'equivalente del potassio che non si combina coll'idrogeno, ma col cloro forma quell'unico composto che dicesi cloruro di potassio, che non è altro che acido cloridrico in cui all'idrogeno si trova sostituito il potassio; si confronti la composizione dei due corpi complessi, e si troverà per via di proporzioni quanto è il peso del potassio che sostituisce una parte d'idrogeno. Sapendo che il cloruro potassico si compone di 52,4 di potassio e 47,6 di cloro, non resta a fare altro che trovare quanto potassio trovasi combinato con un equivalente di cloro:

$$\begin{array}{cccc} Cl & K & Cl & K \\ 47,6 : & 52,4 : : & 35,5 : & x = 39. \end{array}$$

E per tal modo si trova l'equivalente del potassio.

In conclusione, per i corpi semplici che non danno origine ad una sola serie di composti definiti si può sempre, per sostituzione diretta o indiretta, determinare il rispettivo equivalente. Così non è per quelli che si uniscono coll'idrogeno, col cloro, ecc., in due o più proporzioni diverse, e danno origine a due o più serie di composti.

Il mercurio ed il rame sono in quest'ultimo caso: ambedue formano due composti col cloro, e secondo che si desume l'equivalente del metallo dalla composizione di uno, oppure da quella dell'altro, si trovano due quantità che stanno fra loro come 1 a 2: l'equivalente del mercurio è = 100 se si desume dal composto che contiene maggior quantità di cloro (sublimato corrosivo); è = 200 se si desume dal composto che contiene minor quantità di cloro (calomelano).

Per levarsi d'impaccio, si è per un certo tempo ammesso che la quantità minore rappresentasse l'equivalente, e la maggiore non fosse che un multiplo

Digitized by Google

dell'equivalente; ma Mitscherlich, con una felice applicazione della legge dell'isomorfismo, ristabilì su basi scientifiche la determinazione degli equivalenti dei corpi poligenici. Secondo la legge stabilita da quello scienziato, i corpi aventi forme cristalline che appartenevano allo stesso sistema cristallografico, cioè a dire i corpi *isomorfi* posseggono costituzione chimica consimile; quindi quando un dato elemento forma due diversi composti coll'idrogeno, col cloro, coll'ossigeno, per poter trovare l'equivalente suo, bisogna comparare almeno una delle due combinazioni con un'altra, che sia isomorfa. Facciamo un caso concreto. Il rame combinandosi col cloro forma i due composti diversi, la composizione dei quali è rappresentata dalle seguenti cifre proporzionali:

	Cloro	Rame
Il 1° composto (cloruro rameoso) contiene	35,5	63,0
» 2° » (cloruro rameico) »	35,5	34,5
	100,00	

Il peso equivalente desunto colle regole sopra indicate dalla 1ª combinazione sarebbe eguale a 63; desunto dalla 2ª, sarebbe = 31,5. Ora, siccome noi sappiamo che il cloruro rameoso è isomorfo col cloruro d'argento, che contiene un solo equivalente di metallo ed un solo equivalente di cloro; se ne desume che esso pure debba contenere un solo equivalente di rame; e perciò che l'equivalente del rame è = 63 (e non 31,5 come è generalmente ammesso).

Ma intervengono molti casi nei quali la legge di Mitscherlich non può essere applicata, cioè per i corpi non cristallizzabili, ed allora si rimane in grande incertezza. Anche di ciò desideriamo dare un qualche esempio, per mostrare uno dei lati più deboli delle antiche dottrine dualistiche, unicamente fondate sopra la legge degli equivalenti chimici.

Il carbonio si trova combinato con l'idrogeno in un gran numero di combinazioni diverse; ma in nissuna di queste combinazioni si trova mai meno di 3 parti di carbonio per ogni parte d'idrogeno; diffatti:

Nel gas delle paludi	1 p. (peso) di H	è combinata con	3 p. (peso) di C.	
» metile	»	»	4	»
» idruro di propile	»	»	4,5	»
» idruro di butile	»	»	4,8	»
» idruro d'amile	»	»	5	»
» idruro d'essile	»	»	5,143	»
ecc. ecc.			ecc. ecc.	

Ma frattanto in nissun composto del carbonio, anche secondo le antiche opinioni, si poteva ammettere che esistessero 3 p. solamente di carbonio: anzi sempre pareva che se ne trovassero 6; quindi si fece l'equivalente del carbonio eguale a 6, come si ammette in generale. Oggi invece è dimostrato che la più piccola quantità di carbonio che si trova in una molecola di ogni suo composto è rappresentata da 12 p., ciò che si esprime dicendo che l'atomo del carbonio è doppio del suo peso equivalente. Ma a giusto rigore 3 p. in peso di carbonio rappresentano l'equivalente chimico di questo corpo, perchè in ogni caso agiscono come 1 p. d'idrogeno, come 35,5 di cloro; come insomma un equivalente d'idrogeno.

Lo stesso dicasi dell'azoto, il cui peso equivalente è $= \frac{14}{3} = 4,66$ e non 14 come si ammette; perchè esso si combina e si sostituisce all'idrogeno nella proporzione di 14 : 3; e così si potrebbe dire di varii altri corpi semplici.

Abbenchè la determinazione degli equivalenti presentasse queste ed altre incertezze, ebbe ed ha tuttavia una reale importanza, poichè partiva da dati di fatto; in ispecie si prestava e si presterà sempre a calcolare le quantità dei reagenti che occorrono per avere un dato prodotto, oppure per trovare col calcolo il peso dei prodotti di decomposizione di una data quantità di un corpo sottoposto all'analisi: operazioni aritmetiche che soglionsi chiamare *problemi chimici*, e che si presentano di continuo al chimico pratico e all'analizzatore. Partendo dai pesi equivalenti, si facevano le formole dualistiche, che corrispondevano bene alla composizione centesimale delle combinazioni, ma non alle loro proprietà e alla loro costituzione; quindi oggi quelle formole sono affatto insufficienti per lo studio della chimica.

Terminando, diamo nella presente tavola raccolti gli equivalenti chimici generalmente ammessi; alcuni dei quali però sono stati dedotti per analogia, e per via di considerazioni speciali ed in qualche caso del tutto speciose.

Digitized by Google

Tavola degli equivalenti chimici.

Nome dei corpi indecomposti	Peso equivalente	Nome dei corpi indecomposti	Peso equivalente	Nome dei corpi indecomposti	Peso equivalente
Idrogeno . .	1,0	Potassio . .	39,0	Cadmio . .	56,0
Cloro . . .	35.5	Sodio . . .	23,0	Nichelio . .	29,5
Bromo . .	80.0	Litio . . .	7,0	Cobalto . .	29,5
Iodio . . .	127,0	Cesio . . .	133,0	Cromo . .	26,75
Fluoro . .	19,0	Rubidio . .	85.36	Manganese .	27,5
Ossigeno . .	8,0	Tallio . . .	204,0	Ferro . . .	28,0
Solfo . . .	16,0	Argento . .	108,0	Molibdeno .	48,0
Selenio . .	39,75	Bario . . .	68,5	Tungsteno .	92,0
Tellurio . .	64,5	Stronzio . .	43,75	Uranio . .	60,0
Boro . . .	11,0	Calcio. . .	20,00	Alluminio. .	13,75
Carbonio . .	6,0	Magnesio. .	12,0	Niobio . .	94,0
Silicio. . .	21,0	Glucinio . .	7,0	Ilmenio . .	63.0
Zirconio . .	33,6	Torio . . .	57,87	Oro . . .	98,25
Stagno . .	59,0	Ittrio . . .	32,18	Platino . .	98,5
Titanio . .	25,0	Cerio . . .	46,0	Osmio. . .	98,5
Tantalio . .	92.2	Lantano . .	46,4	Iridio . . .	98,5
Azoto . . .	14,0	Didimio . .	48,0	Rodio. . .	52,0
Fosforo . .	31	Piombo . .	103.5	Palladio . .	53,25
Arsenico . .	75,0	Mercurio . .	100,0	Rutenio . .	52,00
Antimonio .	61,0	Rame. . .	31,5	Iodio . . .	36,0
Bismuto . .	155,0	Zinco . . .	32,5	Vanadio . .	68,5

ERACLEO (ESSENZA DEI FRUTTI DI) (*chim. gen.*). — Zincke, ponendo a distillare coll'acqua i frutti dell'*heracleum spondylium*, ottenne un olio essenziale, che sottopose a rettificazione frazionata per averlo puro, tenendo a parte ciò che passò tra 200 e 212°. Da 30 chilogr. dei frutti si ebbero 120 gr. di essenza, la quale constava principalmente di acetato di octile.

L'essenza purificata, ossia ridotta ad acetato di octile, è un liquido incoloro, mobile, dell'odore dei pomi e di sapore bruciante di spezierie. Bolle fra 206 e 208°; non si scioglie nell'acqua, ma si scioglie nell'alcole e nell'etere. Ha la densità di 0,5717 a 16°. Trattato colla potassa si sdoppia in acetato dell'alcali ed in *alcole octilico*.

Quest'alcole è quasi insolubile nell'acqua; bolle tra 190 e 192°; possiede odore aromatico e sapore dolcigno dapprima, indi bruciante, ed ha la densità di 0,83 a 16°.

Preparando l'*ioduro di octile* col detto alcole, ne risulta un liquido che bolle tra 220 e 222°, decomponendosi in parte; della densità di 1,338 a 16°; poco solubile nell'alcole debole, ma facilmente nell'alcole assoluto.

L'alcole octilico dell'essenza di eracleo differisce da quello che si ritrae decomponendo l'olio di ricino, che Schorlemmer considera come un alcole secondario, il metilessilecarbinolo; differisce ancora dall'idrato di caprilene di Clermont e dal propriletilecarbinolo di Butlerow. Probabilmente è l'alcole normale, un alcole primario, poichè per ossidazione ingenera un acido grasso $C^8H^{16}O^2$, l'etere octilico, il quale è un olio incoloro che bolle tra 297 e 299°, ed ha la densità di 0,8626 a 16°.

L'*acido di quest'alcole* è oleoso, incoloro, di odore e sapore sgradevoli, col punto di bollitura verso 230 a 240°, solidificabile a 12° in massa bianca simile al grasso di balena, fusibile tra 16 e 17°. Si scioglie alquanto nell'acqua, e dalla soluzione si separa in laminette micacee. Sembra identico coll'acido caprilico.

Il suo sale di *bario* $(C^8H^{15}O^2)^2Ba$ è anidro e cristallizza in aghetti piatti, concentrici e perlacei per l'evaporazione od il raffreddamento della soluzione acquosa.

Il sale di *calcio* $(C^8H^{15}O^2)^2Ca+H^2O$ somiglia a quello di barita, ma è più solubile.

Il sale d'*argento* $C^8H^{15}Ag O^2$ è un precipitato coaguloso, alquanto solubile nell'acqua bollente.

La stessa essenza contiene, in tenue quantità, un altro etere e forse un terzo corpo.

ERBA AZZURRA (*chim. gen.*). — È il *sericographis mohitli*, pianta che cresce nel Messico e principalmente nella valle di Orizaba, ove gl'Indiani ed i meticci ne fanno uso per combattere la dissenteria, non appena ne provano i primi sintomi. Appartiene alla famiglia delle acantacee, ed il nome botanico le fu imposto da Nees di Esenbeck.

È un arboscello di due metri di altezza, ramosissimo, coi rami che talvolta si stendono e si attaccano agli alberi come farebbe una liana. Ha steli sottili, di un centim. a mezzo centim. di grossezza,

Digitized by Google

Sembra che fruttifichi di raro; fiorisce dal gennaio al maggio. Si riscontra, oltre la valle di Orizaba, in altri luoghi del Messico.

Sebbene le foglie siano di un verde slucido, nondimeno, quando se ne immerge taluna di fresche nell'acqua, essa se ne colora in rosso volgente all'azzurro; e il coloramento cresce e diventa d'un'intensità notevolissima. Feltrando il liquido ed esaminandolo alla luce, apparisce di un azzurro violaceo per trasparenza e di un rosso carmino per riflessione. Evaporandolo lascia un estratto di colore azzurro cupissimo, ma non è di materia colorante pura.

Per ottenerla in istato puro, Thomas, a cui dobbiamo le presenti cognizioni, insegna di macerare le foglie, fresche ancora, per ventiquattr'ore nell'acqua; passare per tela; scaldare a bollitura; lasciare che si raffreddi e feltrare per carta. Si svapora il feltrato fino a secchezza e si macera il residuo. Con tre macerazioni delle foglie se ne ha tutta la materia colorante. La quale è di colore azzurro cupo, igrometricissima, solubile in parte nell'acqua; feltrando la parte sciolta ed evaporando, si ha quasi pura.

Così purificata è amorfa, inodora, quasi insipida, solubilissima nell'acqua e non igrometrica. Agisce cogli acidi e le basi, come la tintura di tornasole.

Da qualche esperienza eseguita dal Thomas parrebbe risultare che la materia colorante dell'erba azzurra derivi da un principio incoloro, solido, solubile nell'acqua, e che si colora stando all'aria, quand'anche sia saturo di acido solfidrico. Se di fatto si fa l'esaurimento delle foglie con acqua in recipienti ben chiusi, il liquido si colora di verdognolo ed è torbidiccio; se in allora si decanta e si agita, passa al viola azzurro e diventa limpido. Saggiandolo poscia così colorato col protocloruro di stagno, cioè versandolo a goccie nel protocloruro, si stinge affatto in sulle prime, indi inverdisce e forma un precipitato copioso verde cupo.

Thomas chiamò *moitlina* il principio incoloro; *moitleina* il principio colorato di verde; acido *moitlico* lo stesso quando, ossidandosi viepiù e combinandosi colle basi dei sali alcalini, produce il composto azzurro. La moitlina si riscontra per tutta la pianta, eccettuati i fiori. Rispetto alle sue qualità tintorie, è comparabile coll'oricello e coi legni colorati; può usarsi utilmente in cambio del tornasole.

ERBA DELLE INDIE ORIENTALI (ESSENZA DELL') (*chim. gen.*). — Dalla distillazione dell'*andropogon ivarancusa* si ottiene un'essenza che Stenhouse credette identica con quella del nardo indiano o *andropogon calamus aromaticus*.

È un liquido oleoso, giallo, di un odore gradevole di rose, più debole di quello dell'essenza di rose. Ha sapore mordente e piacevole, che rammenta l'essenza di cedro; è neutro e più leggiero dell'acqua.

Sottoponendolo alla distillazione, lasciò nella storta molta materia resinosa (forse perchè l'essenza era invecchiata), cominciando a bollire a 147° e salendo fino a 160° per rimanere stabile.

Il prodotto distillato era scolorito e componevasi di due liquidi, uno dei quali ossigenato e l'altro no. Trattandolo col sodio, il primo liquido si scompone, svolge del gas e forma una materia resinosa; decantando poi la parte rimasta liquida e rettificandola, se ne ottiene un idrocarburo avente la composizione della essenza di trementina $C^{10}H^{16}$, che assorbe con avidità l'ossigeno dall'aria e lascia un residuo resinoso ogni volta che si distilla.

ERBARII (CONSERVAZIONE DELLE PIANTE PER) (*farm.*). — Per conservare le piante degli erbarii in modo che mantengano al possibile l'aspetto di freschezza, cioè colla minore alterazione dei loro colori naturali, nè guasto degli organi, uno dei processi meglio riusciti è quello di Gannal.

Di mano in mano che erborizzando si fa raccolta, si dispongono le piante tra fogli di carta bibula, grigia, la quale assorbe l'umidità esterna, sia di pioggia o di rugiada; e con ciò si conservano inalterate per ventiquattr'ore. Nel giorno seguente si trasportano tra fogli di carta secchissima, e indi si collocano entro un apparecchio adatto di disseccazione, che è disposto come siamo per dire.

Devesi avere un recipiente cilindrico o tamburo di rame, alto 50 centim. e del diametro di 60, capace di contenere un piego di carta in cui siano 100 esemplari di piante. Negli spazii che rimangono vuoti dai lati si versano 4 chilogr. di calce viva; si chiude con coperchio che vi si luta a perfetta tenuta, e che porta una gola a chiavetta in cui si avvita una piccola tromba pneumatica.

Si scalda il tamburo in bagno maria dai 50 ai 60°, e si opera il vuoto replicatamente per due o tre ore. Per tale maniera si agevola la evaporazione dell'acqua, che è propria degli umori delle piante, la quale tolta in massima parte col mezzo della tromba, non ne rimane che in tenue residuo, il quale vaporizza a poco a poco, nel vuoto formato entro il tamburo, seguitando a scaldare nel bagno per altre 24 a 30 ore. A termine del detto tempo, le piante sono secche perfettamente, poco o nulla aggrinzate, e senza che abbiano sofferta alterazione sensibile.

La benzina e l'acido fenico sono utilissimi per conservare gli erbarii. Si pongono le piante in cassette, in cui si colloca una bottiglietta aperta con cotone imbevuto di benzina o di acido fenico. Si rinnova l'ingrediente due volte all'anno, o più, secondo il bisogno.

ERBINA (*chim. gen.*). — Fu scoperta da Mosander nel 1843, il quale trovò nell'ittria due nuove basi salificabili, l'*erbina* e la *terbina*, basi fornite di proprietà gagliarde rispetto agli acidi, in quanto che seco loro si combinano formando dei sali bene definiti. Posteriormente fu studiata da Scheerer e

Digitized by Google

da Berzelius, i quali confermarono ampiamente i risultati ottenuti dallo scopritore; se non che Popp più modernamente ne negò l'esistenza, mentre Berlin e Delafontaine conobbero vere le asserzioni del Mosander, dello Scheerer e del Berzelius.

Bunsen e Berlin descrissero col nome di erbina un ossido di colore roseo, diverso per le qualità dall'erbina di Mosander, e che Delafontaine reputa non altro essere che la terbina.

Per estrarre l'erbina dalla gadolinite (silicato d'ittria, di protossido di cerio e di protossido di ferro), si riduce in polvere, si tratta coll'acqua regia, si svapora a secco la soluzione acida, d'onde si separa silice gelatinosa. Si ripiglia con acqua il residuo della evaporazione, e vi si stilla a goccie dell'ossalato d'ammoniaca fino a che non si vede più formarsi precipitato, contenente l'ittria, il cerio, il lantano, con traccie di manganese e di calce, ed insieme la erbina e la terbina. Si calcina il misto degli ossalati insolubili che si raccolsero dalla precipitazione, per distruggere l'acido ossalico e ad avere gli ossidi terrosi che poi si trattano coll'acido cloridrico. Fatta la soluzione cloridrica, vi si fa disciogliere del solfato potassico fino a saturazione, con che precipitano i doppii solfati di cerio e di lantano. Si feltra, si aggiunge biossalato di potassa al liquido feltrato, con che si depone ossalato d'ittria insieme coll'erbina e la terbina, e traccie di manganese e di calce. Si riprende con acido nitrico l'ossalato d'ittria che vi si scioglie, e indi si satura a poco a poco con ammoniaca, raccogliendo frazionatamente i precipitati, i quali posseggono proprietà differenti. Quelli di prima precipitazione si tingono di giallo nel calcinarli, mentre gli ultimi rimangono bianchi; ne' primi si contengono gli ossidi di terbio e di erbio, mentre gli ultimi sono ittria quasi pura.

Ma se vuolsi avere una separazione meglio completa dell'ittria dalla terbina e dall'erbina, si fa sciogliere nell'acido cloridrico l'ittria che contiene le altre due terre, o si tratta a goccie con soluzione di biossalato di potassa, seguitando fino a tanto che si ridisciolga, agitando, il precipitato che si forma. Lasciando il liquido a sè, comincia a deporsi una polvere cristallina composta principalmente di ossalato di erbio, il quale, trascorse alcune ore, si raccoglie su feltro per separarlo dalla parte liquida, da cui si può indi separare da prima la terbina, indi l'ittria, collo sciogliervi ossalato neutro di potassa.

L'ossalato di erbina, che contiene ossalati di terbina e d'ittria, come notammo, si fa digerire nell'acido solforico diluito, il quale scioglie da prima il sale d'ittria, poscia quello di terbina, e in ultimo quello di erbina.

Così preparato l'ossido d'erbio non è puro ancora; Delafontaine, affine di averlo scevro di terbina e d'ittria, consiglia di trasformarlo in doppio solfato di erbina e potassa, e di lavarlo con soluzione di solfato di potassa, seguitando fino a che detto ossido perda la facoltà di manifestare uno spettro di assorbimento, che solo possiede fino a che è misto con un ossido terroso estraneo. Dal doppio solfato erbico-potassico si può precipitare l'erbina coll'ammoniaca in eccedenza, e poi calcinare l'idrato per averla anidra.

Purificata che sia, e ricavata dalla calcinazione dell'ossalato, ha colore giallo pallido, ma ottenuta per altra via possiede un giallo meno sbiadito, con grandi variazioni d'intensità, secondo il modo di preparazione. Quando gettasi nell'acqua quella che fu estratta dall'ossalato, le parti che sono ultime a deporsi hanno un giallo più pallido ancora della tinta primitiva.

In istato d'idrato è bianca e somiglia all'allumina; non si colora stando all'aria, ma ne attrae l'acido carbonico, con che diventa polverosa a lungo andare. Calcinando esso idrato, perde l'acqua combinata a temperatura del rovente, convertendosi in pezzetti di un giallo arancio cupo, densi, duri e coerenti, che paiono all'aspetto quasi pezzi di gomma gotta.

Scaldando l'erbina calcinata in corrente d'idrogeno, diventa bianca, mentre s'ingenera un poco di acqua; se mai avesse tinta rosea, ciò significherebbe che contiene terbina. Dal suo ingiallire per la calcinazione all'aria, e dall'imbiancare in corrente di idrogeno con formazione di acqua, si ha argomento per conoscere che si sovrossida, come fa l'ossido di didimio, quando è a temperatura elevata, e che però il colore giallo le deriva dal sovrossido in cui si trasforma parzialmente.

Dopo l'azione riducente dell'idrogeno, esponendola all'aria non ne assorbe l'ossigeno e rimane scolorita; se non che portandola al rovente ridiviene gialla. Trattata cogli acidi nitrico o solforico, diluiti con 50 volumi di acqua, vi si discioglie a poco a poco e per intero, e perfino quella che deriva dalla calcinazione del nitrato; irrorata con acido solforico concentrato, non produce una soluzione rossa come fa l'ossido ceroso-cerico. Sciolta negli acidi, fornisce liquidi scoloriti oppure di tinta lievemente rosea, di sapore zuccherino ed astringente. Provata alla fiamma ferruminatoria, e nella parte più calda, si fa candente raggiando luce bianca vivissima; col borace produce una pasta incolora.

Il carbonato di barita la precipita dalle soluzioni saline, tanto a freddo che a caldo, ma in maniera incompiuta.

Stemperata nell'acqua e saturando con una corrente di cloro, vi si discioglie in totale.

Fra i precipitati dell'erbina, l'acido ossalico o l'ossalato di ammoniaca sono da preferire; nondimeno, qualora vi siano alcali fissi in compagnia, torna meglio valersi dell'ammoniaca in eccedenza,

Sali di erbina. — L'erbina è un ossido bivalente come la barita, la calce, ecc.; è rappresentata dalla formola $\overset{\prime\prime}{Er}O$, ed il suo idrato da $\overset{\prime\prime}{Er}H^2O^2$. Il suo peso atomico non è conosciuto con certezza; tuttavolta sembra prossimo al numero 76, riferendolo ad O=16. I suoi sali sono solubili per lo più, incolori, e, come notammo, di sapore dolcigno e astringente.

Solfato di erbina, $S\overset{\prime\prime}{Er}O^4,H^2O$. — Si fa disciogliere l'erbina nell'acido solforico diluito con cento volte il volume di acqua, e si concentra a blando calore la soluzione finchè il sale cristallizzi. È in piccoli granelli, solubili più nell'acqua fredda che nella calda. Qualora il liquido fosse acido e l'evaporazione fosse condotta lentamente col mezzo di una lampadetta ad alcole di piccola fiamma, in allora il solfato si deporrebbe in cristalli meglio formati, determinabili, e che si mostrano isomeri con quelli del solfato di didimio.

Si scioglie sensibilmente nell'acqua; si disidrata compiutamente scaldandolo al di sopra di 250°; scaldato a rovente perde $^2/_3$ dell'acido, onde rimane un residuo della formola SO^6Er^3. Quando fu reso anidro e vi si sopraversa acqua fredda, vi si discioglie con rapidità, purchè s'impedisca che non si agglomeri al fondo del vaso. Ciò conduce a riconoscere che idratandosi perde di solubilità, e che la sua minore soluzione nell'acqua calda, in confronto della fredda, deriva da un grado maggiore d'idratazione a cui passa per opera del calore.

Solfato erbico-potassico. — È in piccoli grani cristallini, scoloriti, di forma indiscernibile senza il sussidio della lente. Si scioglie facilmente e rapidamente nell'acqua fredda, senza che sia stata disidratata; scaldando il liquido, si depone di nuovo per la massima parte. Si scioglie meno nell'acqua satura di solfato potassico; ma per tale sua discreta solubilità differisce dal solfato ceroso-potassico.

Nitrato di erbina. — Il nitrato neutro si depone dalla soluzione concentratissima in cristalli ben conformati e deliquescenti. Quando si concentra a poco a poco fino a secco, rimane coll'aspetto di una massa bianca, poco deliquescente; portando più alta la temperatura, si fonde in un liquido limpido di colore giallo cupo, che nel raffreddare si rappiglia in vetro trasparente, il quale screpola in breve per ogni lato. Se spingesi più innanzi la calcinazione, si produce un nitrato basico acido, ed in ultimo erbina pura.

Un *sottonitrato* in aghetti quasi microscopici si forma allorquando ad una soluzione concentrata e bollente di nitrato neutro si aggiunge tanta ammoniaca da precipitare idrato di erbina, ma in proporzione non soverchia. Scaldando ad ebollizione, il precipitato si ridiscioglie; ponendo in allora a raffreddare, si depone il sottosale cristallizzato, che l'acqua scompone in sale neutro ed in sale più basico ancora.

Carbonato di erbina. — Notammo già come la erbina, stando all'aria, sfiorisce a poco a poco, attirando e fissando l'acido carbonico, e convertendosi in carbonato. È insolubile nell'acqua, solubile nel carbonato di ammoniaca, ma un poco meno che non sia quello d'ittria.

Ossalato di erbina. — Pochissimo solubile e cristallizzabile, meno solubile che i sali corrispondenti di terbina e d'ittria.

Carburo di erbio, ErC^2. — Si ottiene calcinando in recipiente chiuso all'aria o l'ossalato o il formiato di erbina, e trattando il residuo coll'acido cloridrico debole: ciò che rimane indisciolto è il carburo di erbio.

Polvere nera, inattaccabile dagli acidi, e che calcinata all'aria si accende e brucia come fa l'esca, formando un residuo di erbina.

ERBIO (simb. *Er*) (*chim. gen.*). — Nome del radicale metallico contenuto in un ossido terroso detto *erbina*, e di cui s'ignorano le proprietà fisiche e chimiche, dacchè non fu ottenuto, fino ad ora, in istato libero.

ERCINITE (sin. *Spinello ferrifero*) (*chim. miner.*). — Varietà ferrifera dello spinello, così detta perchè trovata specialmente presso Ronsberg, in Boemia, nella regione detta anticamente *Selva Ercinia*. Monometrica, nera; lucentezza vetrosa, opaca, infusibile. Analisi di Quadrat:

Allumina	61,17
Magnesia	2,92
Ossido ferroso	35,67

Il sinonimo di *ercinite* fu dato ancora al silicato armotoma.

ERDMANNITE (*chim. miner.*). — Questo nome, proprio di una varietà di allanite, fu pure assegnato ad una varietà di zircone.

L'erdmannite analoga alle allaniti si presenta in iscaglie amorfe o in granuli, con lucentezza vetrosa, di color bruno, ed è translucida se in tenui laminette. Si trova nell'isola di Stokö, presso Brevig in Norvegia. Analisi di Blomstrand:

Silice	31,85
Allumina	11,71
Cerio e Lantanio	34,89
Calce	6,46
Ittria	1,43
Ossido ferroso	8,52
Ossido manganoso	0,86
Acqua	4,28

Questa composizione è assai vicina a quella delle ortiti.

Digitized by Google

ERGOTINA (*chim. gen.*). — Principio attivo della *segala cornuta* (*vedi* SEGALA CORNUTA), che forse non conosciamo ancora bene abbastanza in istato puro.

Si hanno tre sorta di ergotine, due delle quali fornite dal commercio per l'uso farmaceutico, cioè quella di Wiggers, quella di Bonjean e quella di Wenzell.

Ergotina di Wiggers. — Wiggers nel 1831 estrasse dalla segala cornuta un prodotto a cui diede il nome di ergotina. Per ottenerla trattò la segala coll'etere affine di toglierne la materia grassa, indi fece digerire il residuo nell'alcole bollente, feltrò la soluzione alcolica, la concentrò per distillazione, e così concentrata la precipitò coll'acqua fredda. Ciò che fu precipitato dall'acqua, egli considerò come un principio immediato, quantunque sia una mescolanza di più corpi.

L'ergotina di Wiggers è una polvere di colore rosso bruno, di sapore acre e amaro, insolubile nell'acqua e nell'etere, solubile facilmente nell'alcole. Si discioglie nella potassa caustica, d'onde si separa, neutralizzando l'alcali; si discioglie pure nell'acido acetico concentrato, d'onde precipita diluendo con acqua. È insolubile negli acidi minerali diluiti. Scaldandola non si fonde ma brucia se in contatto dell'aria, svolgendo un odore suo proprio.

L'acido nitrico la decompone a caldo, colorandosi di giallo, e l'acido solforico concentrato la scioglie in rosso bruno, d'onde l'acqua la precipita in fiocchi di colore grigio.

L'ergotina di Wiggers è venefica; agisce con lentezza, ma la sua azione è mortale.

Ergotina di Bonjean. — Questa specie di ergotina differisce dalla precedente; fu detta ergotina solubile, e non è veramente un principio immediato, ma semplicemente l'estratto acquoso della segala cornuta. Stando al Bonjean, quella di Wiggers non possederebbe le proprietà medicinali le quali appartengono alla segala cornuta, e se agisce come un veleno, ciò succederebbe perchè contiene un olio grasso, in cui risiede la qualità di attossicare.

L'ergotina di Bonjean si prepara esaurendo con acqua fredda entro apparecchio di spostamento la segala cornuta polverizzata, scaldando l'estratto acquoso fino a 60° per coagulare l'albumina, feltrando, concentrando a consistenza di sciroppo chiaro, aggiungendovi in allora dell'alcole in grande abbondanza per separarne le materie gommose, lasciando in quiete, decantando il liquido chiaro, indi ponendolo a svaporare fino a consistenza di estratto. Tale estratto si ottiene nella proporzione di circa 7 per 100 della segala cornuta adoperata, poichè l'alcole ne separò le materie gommose.

L'ergotina solubile è amorfa, stratiforme, di colore bruno veduta in massa, di un rosso di sangue in istrato sottile, molle, di sapore amaro e mordente e di un odore gradevole di carne arrostita. È solubilissima nell'acqua, con cui forma una soluzione trasparente di un bel colore rosso, solubile nell'alcole diluito ma non nel concentrato, e neppure nell'etere, non possiede azione venefica, è un potente emostatico e produce sulla matrice effetti di contrazione in modo da provocare il parto.

Ergotina di Wenzel (1). — Manassewitz fece un esame dell'ergotina preparata col metodo di Wenzel, d'onde gli parve di poterle assegnare la formola $C^{50}H^{52}Az^2O^8$. Precipita in bianco col bicloruro di mercurio e coll'acido gallico; precipita in giallo coll'acido fosfomolibdico; in bianco giallognolo col bicloruro di platino, il quale precipitato corrisponderebbe alla formola

$$(C^{50}H^{52}Az^2O^3,HCl)^2PtCl^4.$$

ERGOTINA (*farm.*). *Vedi* SEGALA CORNUTA.

ERICA CARNEA (*chim. gen.*). — Pianta che nasce nei terreni magnesiferi, e fiorisce in giugno. Scaldandola a 100° perde 48,76 per 100 di acqua, ed il residuo secco fornisce 2,66 di ceneri, contenenti in 100 parti (Röthe):

Potassa	21,95
Soda	11,46
Calce	32,07
Magnesia	14,28
Ossido di ferro	3,44
Ossido di manganese	traccie
Anidride fosforica	5,43
Anidride solforica	5,44
Cloruro di sodio	3,57
Silice	12,38
	100,02

ERICACEE (*chim. gen.*). — Nelle piante tutte di quest'ordine Rochleder trovò acidi tannici, le anidridi dei quali possono essere rappresentate dalla formola generale $C^{14}H^{12}O^n$, come ad esempio:

Acido gallico	$C^{14}H^{12}O^{10}$	nell'*Arctostaphylus uva ursi.*
» callotannico	$C^{14}H^{12}O^8$	» *Calluna vulgaris.*
» rodotannico	$C^{14}H^{12}O^7$	» *Rododendron ferrugineum.*
» leditannico	$C^{14}H^{12}O^6$	» *Ledum palustre.*

(1) Per quanto cercassimo notizie del processo di Wenzel per ottenere l'ergotina, non ci fu possibile trovarlo. Ci volgemmo anche, per ciò, a varii chimici dottissimi nella storia della scienza. Se riesciremo a procurarcelo lo daremo nell'*Appendice*.

Digitized by Google

Kubert avrebbe pure verificato che nell'erica erbacea si ha un acido somigliante, la cui anidride corrisponderebbe alla formola $C^{14}H^{16}O^{7}$.

Fatta eccezione dell'acido gallico, i rimanenti acidi tannici colorano di verde i sali ferrici, formano un precipitato giallo col cloruro stannico, e scaldati coll'acido solforico o col cloridrico perdono gli elementi dell'acqua, e formano una materia colorante gialla o rossa. Contengono l'*ericolina*, un olio volatile, e probabilmente acido citrico (Rochleder).

Uloth avrebbe riconosciuto che tutte le ericacee forniscono per la distillazione secca una sostanza cristallizzabile detta *ericinone*.

ERICHE (*chim. agron.*). — Genere di piante dell'ottandria monoginia di Linneo, e della famiglia delle ericinee, che contiene un numero grandissimo di specie, e delle quali alcune sono conosciute col nome di erba da scope o da granate, che cresce abbondantemente sui terreni anche i più sterili, quelli in particolar modo che chiamansi da brughiera, da *bruyère*, nome col quale la indicano generalmente i Francesi.

Nel magnifico lavoro che sulle ceneri dei vegetali eseguirono il Malaguti e il Durocher, le eriche non isfuggirono alla loro attenzione, e di quattro principali specie essi diedero l'analisi delle ceneri, e furono: l'*erica vulgaris*, la *tetralix*, la *ciliaris* e la *cinerea*.

La prima ha lo stile prominente, la corolla campanulata, d'un rosso pallido, il calice doppio, i fiori a grappoli unilateri, le foglie sessili e sagittate, e le sue ceneri contenevano:

Parti solubili	37,21
» insolubili	62,79

ed erano composte di

Cloro	0,53
Acido solforico	2,29
» fosforico	0,60
» silicico	45,81
Potassa	2,71
Soda	11,93
Calce	12,97
Magnesia	10,39
Allumina, ferro e manganese	12,77
	100,00

La seconda specie (*erica tetralix*) quadernata ha lo stile nascosto, la corolla ovale, i fiori rosso-pallidi, disposti in testa terminale, e le foglie cigliate. Cresce specialmente nei luoghi paludosi, dei quali il suolo è sabbioso, e si adopera per farne granate e per combustibile. Le sue ceneri contengono:

Parti solubili	78,71
» insolubili	21,29

e si compongono di

Cloro	2,07
Acido solforico	3,53
» fosforico	3,86
» silicico	48,35
Potassa	14,65
Soda	3,20
Calce	16,17
Magnesia	4,94
Allumina, ecc.	2,73
	99,60

La scopa cigliata (*erica ciliaris*) ha lo stile prominente, la corolla ovale, rossastra, della grossezza di un pisello; i fiori unilateri, le foglie cigliate. Trovasi nelle parti meridionali dell'Europa, e di essa pure se ne fanno scope.

La scopa cenerina (*erica cinerea*) ha stile come la precedente, stimma in testa, corolla ovale, rossa, fiori disposti a spica terminale. Chiamasi cinerea perchè le sue fronde e le sue foglie sono coperte di alcuni peli che la fanno comparire bigia, osservandola da lontano.

Ecco come si compongono le ceneri delle due specie suddescritte, a seconda delle analisi degli autori prelodati:

	Erica ciliaris	Erica cinerea
Parti solubili	24,85	30,09
» insolubili	75,15	69,91

e gli elementi che le costituiscono sono ripartiti nel modo seguente:

	1ª	2ª
Cloro	4,09	3,39
Acido solforico	11,10	8,76
» fosforico	4,19	6,29
» silicico	35,22	27,79
Potassa	7,61	11,88
Soda	9,41	8,32
Calce	16,23	21,33
Magnesia	8,15	7,61
Allumina, ferro, ecc.	4,00	4,61
	100,00	99,98

Will e Fresenius analizzarono le ceneri di due eriche di egual specie, ma cresciute l'una sopra terreno gneissico, l'altra sopra terreno calcare, e trovarono fra l'una e l'altra le differenze che seguono:

Digitized by Google

	Erica da terreno gneissico	Erica da terreno calcare
Potassa	12.05	28.61
Soda	9,89	1,34
Calce	19,50	22.87
Magnesia	13,25	9.59
Ossido di ferro	1.63	3.53
Acido solforico	2,21	1,73
Silice	6,85	5,88
Cloro	2.06	1,05
Acido carbonico	1,08	5,38
Carbone	13.05	11,22
Acido fosforico	18,28	9,68

ERICINONE (*chim. gen.*). — Uloth ottenne una sostanza cristallina a cui diede questo nome, sottoponendo a distillazione secca l'estratto di qualche pianta ericacea, e precipitando coll'acetato di piombo il liquido raccolto dalla distillazione. L'ericinone rimane disciolto; si feltra il liquido, se ne separa il piombo eccedente valendosi dell'idrogeno solforato, si evapora a secco e si sublima il residuo fra due vetri da orologio, in piccola quantità per volta.

Hesse aveva già sospettato che fosse identico coll'idrochinone, e poscia Zwenger ed Himmelmann verificarono tale sospetto esaminando l'ericinone preparato dallo stesso Uloth. La somma difficoltà di avere un prodotto puro operando conforme al processo di Uloth condusse forse questi a considerarlo come un corpo speciale; fatto sta che Zwenger ed Himmelmann bollendolo col nitrato di argento ne ottennero dell'idrochinone verde e del chinone, a norma della proporzione del sale di argento adoperata.

ERINITE (*chim. miner.*). — Arseniato di rame, idratato, in gruppetti mamillonari, cristallini, a struttura fibrosa, raggiata e concentrica, con traccie di sfaldatura. Colore verde smeraldo, lucentezza resinosa, polvere verde, translucida, fragile. Nel tubo chiuso decrepita e svolge acqua. Sul carbone, al cannello, emana fumi arsenicali, si fonde, e nella fiamma riduttrice dà globulo di rame. Sciogliesi nell'acido nitrico. Analisi di Turner:

Acido arsenico	33,78
Ossido di rame	59,44
Acqua	5,01
Allumina	1,77

Trovasi nella contea di Limerick in Irlanda.

ERIOPHORUM VAGINATUM (*chim. gen.*). — *Erba del cotone*. Pianta che cresce in un terreno torboso paludoso nei dintorni di Berlino e che fu studiata da Witting. Quando è fresca fornisce:

Parte organica	41,65
Acqua	57,13
Ceneri	1,22
	100,00

Le ceneri si mostrarono parte solubili nell'acqua e nell'acido nitrico debole, e parte insolubili:

Parte delle ceneri solubile nell'acqua	47,43
Parte delle ceneri solubile nell'acido nitrico debole	32,03
Parte delle ceneri insolubile nel detto acido	20,54
	100,00

Sottoposte all'analisi fornirono per 100 parti:

Silice	32,26
Anidride carbonica	4,59
» solforica	2,18
» fosforica	6,10
Protossido di manganese	3,34
» di ferro	3,86
Magnesia	4,38
Calce	10,48
Soda	1,15
Potassa	28,52
Cloruro di sodio	2,40
Cloruro di potassio	0,34
	100,00

ERISIMO (*farm.*). — Pianta comune ai lati delle strade, e che si usa come antiscorbutico. L'*erysimum barbarea*, od *erba di santa Barbara*, cresce nei boschi, nei luoghi umidi e lungo i ruscelli. È considerata come antiscorbutico, e si usa in doppia dose del crescione. Si applica anche come risolutivo sulle contusioni. Non ha odore, e possiede sapore pungente ed amarognolo.

ERITANNICO ACIDO, $C^{14}H^{16}O^{7}$ (*chim. gen.*). — Uno dei costituenti dell'*erica herbacea*. Colora di verde i sali ferrici, e trattata coll'acido solforico si decompone ed ingenera una materia colorante gialla che fu detta *erisantino*.

ERITRARSINA, $C^{4}H^{13}Az^{3}O^{3}$ (*chim. gen.*). — Materia rossa ed amorfa che si produce dall'ossidazione lenta del cacodilo, quando l'aria non può venirgli in contatto che a stento e non bastevolmente; quando è trattata coll'acido cloridrico o lo stagno metallico; quando vi si fa agire l'acido solforoso, o si fa passare per canna scaldata a rovente. È insolubile nell'acqua e nell'alcole (*vedi* CACODILO).

ERITREINA (*chim. gen.*). — Materia rossa prodotta dall'azione dell'ammoniaca e dell'aria insieme sull'acido eritrico. Probabilmente è orceina impura.

ERITRINA o ACIDO ERITRICO, $C^{20}H^{22}O^{10}$ (*chim. gen.*). — Fu scoperta da Heeren nella *roccella tinctoria* e sembra contenuta in tutti quei licheni d'onde si può estrarre l'oricello. Fu studiata da Schunk, da Stenhouse, da Hesse, da De Luines, da Lamperter; i due ultimi ne stabilirono la vera formola. Fu rap-

Digitized by Google

presentata da $C^{16}H^{16}O^{8}$, da $C^{28}H^{30}O^{14}$, da $C^{20}H^{22}O^{10}$; ma per decidere quale della seconda o della terza formola, che parvero le più vicine al vero, fosse da preferire, Lamperter sottopose l'eritrina all'azione decomponente dell'idrato di bario in soluzione concentrata. Se la formola $C^{28}H^{30}O^{14}$ fosse stata la vera, nello sdoppiamento avrebbesi dovuto ottenere 100 per 100 di carbonato baritico $CBaO^{3}$; se l'altra $C^{20}H^{22}O^{10}$, se ne avrebbe conseguito 93,3 per 100: l'esperienza condusse alla seconda cifra, cioè a 93,3 di carbonato di barita, onde adunque la composizione dell'eritrina dev'essere rappresentata da $C^{20}H^{22}O^{10}$.

L'eritrina è una specie di glucoside, ossia è un composto sdoppiabile in una materia zuccherina speciale che fu detta *ficite* ed *eritrite*, e che ora chiamasi comunemente col secondo nome, ed in acido orsellico, e piuttosto in un prodotto di esso, l'orcina.

Per estrarla, il processo reputato migliore è quello di Stenhouse, che consiste nel trattare la *roccella fuciformis* con latte di calce a freddo; si feltra il liquido e vi si fa passare una corrente di acido carbonico, il quale precipita la calce e l'eritrina. Si raccoglie il precipitato, si riprende con alcole caldo e si scolora col nero animale; si ritrae il 12 per 100 circa di prodotto puro.

Hesse avverte che si può usare l'acido cloridrico o l'acido solforico per decomporre l'eritrato di calce; ma devesi in precedenza accertare con assaggio preliminare che la materia colorabile sia precipitata per intero dall'acido carbonico, poichè spesse volte la *roccella fuciformis* è accompagnata dalla *roccella tinctoria*, la cui materia colorabile non precipita col mezzo dell'acido carbonico. Se mai ve ne fosse, si preferirà questo mezzo di decomposizione dell'eritrato di calce, piuttosto che uno degli acidi forti.

Quando si trattano i licheni coll'ammoniaca si ottiene meno di eritrina, oltre che è accompagnata dall'acido roccellico e da una materia bruna; in questo caso si tratterà la soluzione ammoniacale coll'acido cloridrico che precipita ad una volta l'eritrina e l'acido roccellico; si ripiglierà con acqua bollente, che scioglie la sola eritrina.

Schunk preferì di trattare i licheni coll'acqua bollente, dalla quale si depone per raffreddamento la eritrina cristallizzata, mentre nel liquido acquoso rimangono sciolte la picroeritrina e l'orcina. Purifica il prodotto cristallino lavandolo con alcole bollente in piccola quantità per volta.

L'eritrina è una sostanza scolorita, cristallina, inodora ed insipida, solubile in 328 parti di etere a 20°, in 240 parti di acqua bollente, meno nell'acqua fredda e nell'alcole. Dalla soluzione alcolica bollente si depone in aghetti uniti a stella; aggiungendovi acqua precipita in istato gelatiniforme. Stenhouse affermò che possiede reazione acida, ed Hesse che è neutra. Seccandola all'aria contiene una molecola e mezzo di acqua combinata, che perde poi scaldandola a 100°. Portandola a temperatura più elevata non soggiace ad alterazione fino a 200°; ma a calore più forte si decompone producendo orcina e anidride carbonica: l'orcina si sublima.

Si scioglie negli alcali, dai quali si separa gelatinosa quando si neutralizzano; si scioglie eziandio negli acidi. In soluzione ammoniacale all'aria si colora a poco a poco di porporino. Trattandone la soluzione alcolica col nitrato d'argento non fornisce precipitato; aggiungendo ammoniaca se ne forma uno bianco che passa al nero con riduzione dell'argento in istato metallico, quando si scalda fino ad ebollizione.

Il cloruro d'oro non è ridotto dall'eritrina neppure bollendo; essa precipita col sottoacetato di piombo, ma non coll'acetato neutro. Sciolta nella magnesia e trattata con acetato neutro di piombo forma un precipitato che Hesse rappresentò colla formola

$$(C^{20}H^{19}O^{10})^{2}Pb^{3} + 3H^{2}O.$$

Il percloruro di ferro colora di porporino l'eritrina, ed in allora aggiungendovi ammoniaca il colore passa al giallo, senza che vi sia precipitato, ma che si forma quando si scalda fino ad ebollizione.

Quando si fa bollire per un certo tempo cogli alcali si sdoppia in eritrite ed in acido orsellico, il quale poi si risolve in orcina ed in anidride carbonica:

$$\underbrace{C^{20}H^{22}O^{10}}_{\text{eritrina}} + 2H^{2}O = \underbrace{C^{4}H^{10}O^{4}}_{\text{eritrite}} + \underbrace{2C^{8}H^{8}O^{4}}_{\text{ac. orsellico}} \text{ ovvero } \underbrace{2C^{7}H^{8}O^{2}}_{\text{orcina.}} + 2CO^{2}$$

Varie volte la eritrina, in cambio di sdoppiarsi nel modo indicato, si disgiunge in picroeritrina, orcina ed anidride carbonica:

$$\underbrace{C^{20}H^{22}O^{10}}_{\text{eritrina}} + H^{2}O = \underbrace{C^{13}H^{16}O^{7}}_{\text{picroeritrina}} + \underbrace{C^{7}H^{8}O^{2}}_{\text{orcina.}} + CO^{2}$$

La picroeritrina stessa fissando poi una molecola di acqua si divide in acido orsellico ed in eritrite, di modo che lo sdoppiamento in picroeritrina si vede che precede l'altro in acido orsellico.

L'acido solforico concentrato scioglie l'eritrina a freddo senza che avvenga alterazione; scaldando si decompone. L'acido cloridrico bollente opera in modo somigliante; l'acido nitrico la scioglie a freddo senza che si svolga vapore nitroso, e ne ingenera un prodotto giallo, solubile nell'alcole e precipitabile dal-

Digitized by Google

l'acqua, non formandosi contemporaneamente acido ossalico: scaldando, succede in allora lo sviluppo di vapore nitroso.

Sciolta nell'acqua e trattata col bromo si trasforma in una resina gialla; coperta con etere contenente acqua, ed aggiungendo bromo a poco a poco si converte in *eritrina tribromata* senza che si formi acido bromidrico:

$$C^{20}H^{19}Br^3O^{10} + 1^1/_2H^2O.$$

L'eritrina tribromata è in aghetti uniti in piccole sfere, scoloriti, quasi insolubili nell'acqua fredda, lievemente nell'etere freddo e meglio solubile nell'alcole. In soluzione alcolica possiede reazione acida, forma un precipitato bianco coll'acetato di piombo, un precipitato porpora con tenue quantità di percloruro di ferro, e rosso bruno con maggiore dose di questo reattivo; coll'ipoclorito di soda piglia un colore rosso di sangue che non si conserva. Scaldandola fino a 100° si unisce a modo di focaccia; spingendo il calore a 139° si fonde in una massa scolorita e spumosa; a più forte temperatura svolge vapori acidi e brucia in ultimo. Fatta bollire con alcole, si sdoppia in picroeritrina bromata ed in orsellato di etile.

Stemperando l'eritrina nell'acqua e facendovi passare una corrente di cloro si scioglie in quantità notevole, formando anche una sostanza gialla resinosa.

Coll'acqua bollente l'eritrina fornisce picroeritrina; colla barita dà picroeritrina da principio, indi, colla ebollizione protratta, eritrite ed orcina.

Collo spirito di legno, coll'alcole di vino e coll'alcole amilico fornisce, quando si bolle, picroeritrina e gli eteri orsellici corrispondenti. Se l'alcole è assoluto lo sdoppiamento accennato succede in modo preciso; ma quando vi sia dell'acqua, in allora la decomposizione è modificata, poichè si producono etere orsellico, orcina e anidride carbonica, conforme all'equazione

$$\underbrace{C^{20}H^{22}O^{10}}_{\text{eritrina}} + H^2O = \underbrace{C^{13}H^{16}O^7}_{\text{etere orsellico}} + \underbrace{C^7H^8O^2}_{\text{orcina.}} + CO^2$$

Si ottiene questa reazione anche a temperatura di 50°, purchè si protragga a lungo.

Facendo agire l'acido iodidrico sull'eritrina se ne ha dell'iodidrato di butilene, come succede per l'eritrite. Ciò dimostra che l'eritrina è paragonabile ad un etere composto e che il radicale C^4H^6 dell'eritrite vi preesiste, come quello della glicerina preesiste nei corpi grassi.

Conforme allo sdoppiamento a cui soggiace in eritrina ed acido orsellico, ed alla preesistenza in essa del radicale C^4H^6, si considera come *eritrite diorsellica*, ossia come eritrite $C^4H^6(HO)^4$, nella quale due ossidrili sono sostituiti da $2(C^8H^7O^4)$. In quei casi nei quali si risolve in *picroeritrina*, in orcina ed in anidride carbonica, solo la metà dell'acido orsellico ne è ingenerata, mentre l'altra metà rimane nell'eritrite, formando l'*eritrite monorsellica* o *picroeritrina*.

Si può rappresentare l'eritrina e la picroeritrina colle formole

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4H^6)^{IV}\\ 2(C^8H^7O^3)\\ H^6\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{eritrite diorsellica od eritrina}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4H^6)^{IV}\\ C^8H^7O^3\\ H^3\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{eritrite monorsellica o picroeritrina.}}$$

purchè si consideri l'acido orsellico come monobasico.

Grimaux, opinando che il detto acido sia bibasico, attribuisce ai due composti le formole

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^6)^{10}\\ 2(C^8H^5O)'''\\ H^6\end{matrix}\right\}O^4 \qquad \left.\begin{matrix}(C^4H^6)^{10}\\ (C^8H^5O)'''\\ H^5\end{matrix}\right\}O^6.$$

Stenhouse, che attribuisce all'eritrina la formola $C^{33}H^{30}O^{14}$, ne rappresenta la decomposizione per mezzo degli alcali:

$$C^{33}H^{30}O^{14} + H^2O = \underbrace{C^{13}H^{16}O^7}_{\text{picroeritrina}} + \underbrace{2C^8H^8O^4}_{\text{ac. orsellico}}$$

d'onde poi la picroeritrina darebbe eritrite, orcina ed anidride carbonica; verrebbe adunque a supporre che fosse un'eritrite triorsellica con una molecola di acqua. Ma ci è noto di già, che per la decomposizione colla barita l'eritrina deve rappresentarsi colla formola attribuitale da De Luynes e Lamperter.

ERITRINA (sin. *Eritrite*, *Cobalto arseniato*, *Rodoise*) (*chim. min.*). — Bellissima specie minerale, composta di arseniato-idrato di cobalto, generalmente rappresentata da eleganti gruppi di cristalli nitidi e lucenti, di ricco colore cremisino, trasparenti, adunati in mammelloni, in druse, in aggregazioni stellate, ecc. Questi cristalli sono monoclini ed omeomorfi con quelli della vivianite (arseniato idrato di ferro), della farmacolite (arseniato idrato di calce), della simplesite, della cabrerite, della köttigite, ecc., potendosi perciò riunire facilmente questi arseniati monoclini in una tribù grandemente naturale. Durezza = 1,5 . . . 2,5; peso specifico 2,948.

Nel tubo chiuso svolge acqua, e se lievemente scaldata, volge all'azzurro. Scaldata di più, emana fumi arsenicali. Al cannello sul carbone svolge odore di arsenico, fonde in massa grigia arsenifera, le cui particelle nel vetro di borace danno la colorazione azzurra caratteristica dei composti di cobalto. Sciogliesi nell'acido cloridrico, e la soluzione è di colore roseo, o di fiore di pesco. Analisi di Kersten; *var. di Schneeberg*:

Acido arsenioso	51,00
Acido arsenico	19,10
Ossido di cobalto	16,60
Ossido di ferro	2,10
Acqua.	11,90

Digitized by Google

Si trova nelle miniere di cobalto, a Schneeberg (Sassonia), Saalfeld (Turingia), Richelsdorf (Assia), Wolfach e Wittichen (Baden), Modum (Norvegia), ed in altre d'Inghilterra, ecc. Si trovò pure, in belli ma scarsissimi saggi, in una roccia limonitica, presso il Capo Calamita, all'isola d'Elba.

ERITRINA (BETA-), $C^{24}H^{24}O^{10}$ (*chim. gen.*). — Fu scoperta da Menschutkine in una varietà nana della *roccella fuciformis*, ch'era piccolissima e non isviluppata interamente.

Per estrarla, trattò il lichene tagliuzzato con latte di calce molto allungato e tiepido, e protrasse la macerazione per mezz'ora agitando spesse volte e poscia feltrò; operò di nuovo nel modo descritto, con che tutta la betaeritrina rimase disciolta. Dovette procedere con rapidità, perchè il liquido feltrato veniva sempre più colorandosi di rosso.

Uniti i liquidi, li neutralizzò coll'acido cloridrico ed ebbe un precipitato gelatinoso, che lasciò deporre e raccolse su feltro. Sciolse indi il precipitato nell'alcole tiepido e lo scolorò col carbone animale a temperatura di 40 a 50°. La soluzione feltrata depose una polvere cristallina, che fece ridisciogliere e ricristallizzare più volte fino ad averla bianca. Essa era la betaeritrina pura con una molecola di acqua combinata.

È quasi insolubile nell'acqua fredda, solubile nell'alcole e nell'etere, e si decompone quando si tratta coll'alcole o coll'acqua bollenti.

Ha reazione acida debolissima ed arrossa appena la carta di tornasole. Quando è impura e bagnata si colora di rosso all'aria, ma purificata rimane inalterabile; è colorata in rosso intenso che scompare dall'ipoclorito di calce.

Scaldata su lamina di platino si liquefà, si accende e brucia con fiamma splendente.

È disciolta dagli alcali; evaporando tali soluzioni si formano de' prodotti incristallizzabili e del carbonato alcalino. Sciolta nell'acqua di barita e facendovi agire dell'acido carbonico, non ingenera un sale baritico. In soluzione ammoniacale precipita in rossigno il nitrato d'argento a freddo; scaldando l'argento si riduce e si attacca alle pareti del recipiente. Trattandone la soluzione acquosa con acetato basico di piombo, se ne ha un precipitato bianco e gelatinoso che non si può purificare neppure con lavacri ripetuti, e che all'analisi si mostrò composto da $C^{24}H^{20}Pb^2O^{10}$.

Quando si fa bollire coll'alcole si sdoppia come dicemmo, ed i prodotti dello sdoppiamento sono la betapicroeritrina, l'etere orsellico ed acqua:

$$\underbrace{C^{24}H^{24}O^{10}}_{\text{betaeritrina}} + \underbrace{C^2H^6O}_{\text{alcole}} = \underbrace{C^{13}H^{16}O^6}_{\text{betapicroeritrina}} + \underbrace{C^8H^7(C^2H^5)O^4}_{\text{etere orsellico}} + \underbrace{H^2O}_{\text{acqua.}}$$

Quando si esamina la betaeritrina si riconosce che è un omologo dell'eritrina; la sua costituzione corrisponderebbe, secondo lo scopritore, all'accoppiamento dell'acido orsellico e della picrobetaeritrina, conforme all'equazione

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4H^6)^{10}\\(C^9H^8O^2)''\\(C^8H^6O^2)''\\H^4\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{betaeritrina}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4H^6)^{10}\\(C^9H^8O^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{picrobetaeritrina}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^6O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{ac. orsellico.}}$$

ERITRINA (BETAPICRO-), $C^{13}H^{16}O^6$ (*chim. gen.*). — La betapicroeritrina è un prodotto di sdoppiamento della betaeritrina, e si prepara facendo bollire entro pallone la betaeritrina con alcole, unendo al pallone un refrigerante a riflusso, affinchè l'alcole che distilla vada ricadendo nel recipiente di mano in mano che si ricondensa. Si continua a far bollire per quattro a cinque ore, indi si piega il refrigerante nel modo consueto e si distilla l'eccedenza dell'alcole. Ciò che rimane nel pallone è solubile per intero nell'acqua; si tratta col carbone animale, ed il feltrato depone cristalli di etere orsellico.

Si mette a svaporare l'acqua madre da cui si deposero i cristalli perchè fornisca nuova materia cristallizzata, che in questo caso è la betapicroeritrina. Si lavano con un poco di etere i nuovi cristalli, si fanno sciogliere in pochissimo di acqua bollente, d'onde si depongono in forma di aghetti uniti concentricamente.

La betapicroeritrina è scolorita e forma una polvere sommamente leggiera. È insolubile nell'etere, solubilissima nell'acqua e nell'alcole; le soluzioni posseggono debole reazione acida. È pure solubile negli alcali e nell'acqua di barita. Trattandola coll'ipoclorito di calce si colora di rosso fugace, meno intenso di quello che dà la betaeritrina.

In soluzione ammoniacale precipita in bianco coll'acetato basico di piombo, ed in rossigno col nitrato d'argento, che poi annerisce in pochi minuti. Sciolta nell'acqua precipita in giallo colla soluzione acquosa di bromo; il precipitato è solubile nell'etere, d'onde si ottiene un residuo sciloppo, il quale non mostra indizii di cristallizzazione che dopo qualche giorno. Non reagisce coll'iodio in soluzione alcolica, neppure per via di ebollizione.

Sciolta nell'acqua di barita satura a caldo, e facendo bollire, fornisce un precipitato copioso di carbonato di barita. Feltrando, togliendo quasi del tutto la barita eccedente col mezzo dell'acido solforico, ed evaporando se ne ha una massa cristallina quasi bianca, che si tratta prima coll'etere e poscia con

Digitized by Google

acqua. L'etere ne scioglie una sostanza la quale somiglia moltissimo all'orcina, con cui è isomera; l'alcole ne estrae dell'eritrite identica con quella che si ottiene dall'eritrina.

La decomposizione prodotta dalla barita può essere rappresentata dall'equazione

$$\underbrace{C^{13}H^{16}O^{6}}_{\text{betapicroeritrina}} + 2H^{2}O = \underbrace{C^{8}H^{10}O^{2}}_{\text{betaorcina}} + \underbrace{C^{4}H^{10}O^{4}}_{\text{eritrite.}} + CO^{2}$$

ERITRINA (PICRO-), $C^{13}H^{16}O^{7}$ (*chim. gen.*). — Porta anche il nome di monorsellato di eritrite. Si forma facendo bollire l'eritrina nell'acqua; essa vi si scioglie durante la bollitura, non precipita più quando si raffredda il liquido, e questo prende un sapore amaro. Mettendolo a svaporare lascia una materia vischiosa e bruna, la quale stando a sè acquista tessitura cristallina; ripigliandola con acqua, ne rimane come residuo indisciolto la picroeritrina pura e bianca.

Stenhouse fa bollire l'eritrina dopo averla saturata colla calce o colla barita; neutralizza il liquido con acido cloridrico, feltra e lascia a sè la soluzione per un dato tempo, poichè la picroeritrina si va deponendo in cristalli giallognoli, i quali devono essere purificati facendoli bollire nell'acqua insieme col carbone animale.

Hesse per ottenerla fa bollire l'eritrina nell'alcole amilico; distilla per separare l'eccedenza di detto alcole e l'orsellato d'amile formatosi, feltra il residuo quando è intiepidito a 40°, d'onde si depone la picroeritrina in prismi setacei contenenti tre molecole di acqua.

La picroeritrina è una sostanza cristallizzabile, incolora, di sapore molto amaro e sgradevole. Scaldandola si fonde e fornisce un prodotto liquido e giallognolo che distilla; se lo scaldamento è fatto cautamente fornisce un sublimato di orcina. È poco solubile nell'acqua fredda, solubilissima nella bollente, d'onde per evaporazione si riottiene in massa bianca e cristallina. La sua soluzione acquosa possiede reazione acida. Facendola bollire a lungo coll'acqua o coll'alcole non soggiace a decomposizione.

Si scioglie meglio nell'alcole che nell'acqua e non produce con esso de' composti etilici; è ancora solubile nell'etere, ma più scarsamente.

Si scioglie negli alcali e nell'acqua di barita; facendo bollire tali soluzioni s'ingenera dell'eritrite, dell'orcina e dell'acido carbonico. Le soluzioni alcaline lasciate all'aria a temperatura comune si colorano di rosso.

Col percloruro di ferro dà un coloramento rosso-porpora cupo e l'ammoniaca vi produce un precipitato d'idrato ferrico. Non precipita il nitrato d'argento, neppure per ebollizione; ma se si aggiunge ammoniaca succede riduzione del metallo. Riduce lentamente il cloruro d'oro a caldo, rapidamente se vi si aggiunga potassa caustica. Non precipita l'acetato neutro di piombo, sibbene l'acetato basico. Trattata col bromo dà nascimento alla picroeritrina bromata, la quale si forma eziandio per lo sdoppiamento della eritrina tribromata.

Non precipita una soluzione di gelatina.

Quando è cristallizzata con tre molecole di acqua i suoi cristalli sfioriscono all'aria risolvendosi in una polvere gialla.

ERITRITE, $C^{4}H^{10}O^{4}$ (*chim. gen.*). — Porta anche i nomi di *eritroglucina*, *eritromannite*, *ficite*, *pseudorcina*, e fu scoperta nel 1848 da Stenhouse, poscia studiata da Schunck, Strecker, Lamy, Wagner, Hesse, De Luynes, Sell e Lamperter.

Stenhouse le assegnò la formola $C^{10}H^{26}O^{10}$, mentre Strecker preferì di rappresentarla colla formola $C^{8}H^{20}O^{8}$. Berthelot ne adottò un'altra, cioè $C^{8}H^{15}O^{8}$, notando tuttavolta che quella di Strecker potevasi accettare come la vera. De Luynes, avendo trattata l'eritrite coll'acido iodidrico, ne ottenne un liquido il quale possedeva tutte le proprietà e la composizione dell'iodidrato di butilene $C^{4}H^{9}I$, che trasformò in idrato di butilene, d'onde venne alla conclusione che essa dev'essere $C^{4}H^{10}O^{4}$, ossia deve costituire un alcole tetratomico avente per formola

$$(C^{4}H^{6})^{IV}(HO)^{4} = \left.\begin{matrix}(C^{4}H^{6})^{IV}\\ H^{4}\end{matrix}\right\}O^{4}$$

e trasformabile perciò dall'acido iodidrico, conforme all'equazione

$$C^{4}H^{10}O^{4} + 7HI = C^{4}H^{9},HI + 4H^{2}O + 3I^{2}.$$

L'eritrite è identica con quella materia zuccherina che Lamy estrasse da un'alga, il *protococcus vulgaris*, ed a cui aveva dato il nome di *ficite*, prima che si avvedesse della identità delle due sostanze.

Per prepararla si prende la *roccella montagnei*, detta anche *lecanora montagnei*, che è un lichene; si tratta col latte di calce, e si fa bollire per alcune ore finchè sia ridotto il liquido ad un terzo o ad un quarto, indi vi si fa passare una corrente di acido carbonico per precipitare tutta la calce. Si feltra e si svapora la soluzione in bagno maria fino a consistenza di sciloppo. Il residuo ottenuto consta specialmente di eritrite, di orcina, di una materia colorante rossa e di una materia resinosa. Si tratta coll'etere freddo, che ne porta via la maggior parte della materia colorante; dopo con tre volumi di alcole concentrato, che scioglie la eritrite e indi la lascia deporre in piccoli cristalli per lenta evaporazione. Si raccolgono i cristalli sopra un feltro di pannolino, si spremono, si lavano con alcole concentrato e freddo che ne scioglie l'orcina e la materia colorante che peranco l'accompagnano, indi si fanno cristallizzare per due o tre volte dall'alcole caldo.

De Luynes preferisce di porre in macerazione il

Digitized by Google

lichene nell'acqua per un'ora, spargervi sopra della calce in polvere, feltrare dopo un quarto d'ora e spremere, trattando il residuo nuovamente con latte di calce. Feltra il liquido, gli aggiunge dell'acido cloridrico, per cui si depone eritrina gelatinosa, che lava con acqua e fa disseccare, indi introduce in caldaia a pressione con una quantità di calce spenta alquanto minore di quella che porterebbe la teoria, secondo la quale occorrono due molecole d'idrato di calcio per una molecola d'eritrina. Scalda nella caldaia per due ore a 150°; n'estrae il liquido che ha sapore di orcina, e lo feltra per separare il carbonato di calce. Se mai contenesse un poco di calce libera, si deve precipitare con acido carbonico. Il liquido nel raffreddare depone l'orcina per la massima parte e l'eritrite rimane nelle acque madri, le quali poste ad evaporare la forniscono cristallizzata in massa. La tratta in ultimo coll'etere, e scioglie il rimanente dell'orcina e lascia indisciolta l'eritrite.

Stenhouse (1869), affine di meglio separare l'eritrite dall'orcina, raccomanda che si svapori a secco la soluzione acquosa, e si ripigli il residuo con benzolo avente il punto di bollitura da 110 a 150°, operando in alambicco di metallo scaldato in bagno di paraffina. Il benzolo scioglie l'orcina e lascia indisciolta l'eritrite e la materia colorante bruna. Trascorsa mezz'ora di digestione, si decanta la soluzione chiara, si dibatte con acqua che s'impadronisce dell'orcina, e si riversa sulla parte indisciolta replicando la digestione. Replicate tre o quattro digestioni, come si disse, si aggiunge acqua bollente sul residuo, si lascia raffreddare, si feltra; si svapora quasi a secco, si lascia in quiete, e l'eritrite cristallizza copiosamente, che si purifica nei modi descritti.

Per ottenere l'eritrite dal *protococcus vulgaris*, Lamy si valse dei due processi seguenti: 1° si fa bollire per qualche ora con acqua, si feltra, si scolora il liquido e si concentra a sciloppo; si precipita con alcole o con acetato basico di piombo; e si pone il feltrato a cristallizzare: 2° un chilogr. del *protococcus* si fa digerire da 50 a 100° con 2 chilogr. di alcole di 85° centesimali; si spreme fortemente il residuo; si feltra il liquido e ricupera metà dell'alcole per distillazione; il liquido rimasto nella storta, da cui si depone l'acido ficitico, scaldato di nuovo si divide in due strati, mentre l'alcole va svaporando; de' quali strati il superiore è molto colorato, l'inferiore meno; da questo si ha per concentrazione una massa cristallina di eritrite impregnata da un liquido denso bruno; si spreme per pannolino fino, si lava con acqua fredda e si purifica per soluzione nell'acqua bollente.

L'eritrite cristallizza in prismi dritti, voluminosi, di base quadrata, della densità di 1,59, solubilissimi nell'acqua e nell'alcole assoluto bollente, poco nell'alcole freddo, nulla nell'etere. Ha sapore dolciguo e fresco. Non arrossa il tornasole. Non possiede la facoltà di polarizzare la luce (Lamy) e non è fermentabile. Scaldandola si fonde a 112° senza perdita di acqua e si sublima indecomposta in parte (Lamy); si fonde a 120° (Hesse); soggiace alla soprafusione (De Luynes). Portando il calore più alto svolge odore di zucchero bruciato e fornisce per distillazione secca un liquido che non cristallizza per raffreddamento, ed è solubile nell'acqua e nell'alcole (Stenhouse). Quando è fusa comincia a sobbollire a 160° senza decomposizione manifesta; più innanzi comincia a decomporsi, il suo punto di bollitura cresce sino a 200°, ma la materia non si rigonfia; lasciandola raffreddare, il residuo si compone di eritrite inalterata e di una sostanza analoga al glucoso, e che riduce il liquido cupro-potassico, cosa che non fa l'eritromannite. Al calore rosso fornisce materia carbonosa con odore di zucchero bruciato.

In soluzione acquosa scioglie molta calce; scaldando la soluzione calcare o aggiungendovi alcole si coagula. Non precipita i sali neutri o basici di piombo, non il nitrato di piombo ammoniacale e neppure i sali di rame.

Non soffre decomposizione dalla soluzione acquosa di potasse, di ammoniaca, di bromo, nè dall'ipoclorito di calce. Scaldata a 220° con idrato potassico, si sdoppia in acido acetico ed in idrogeno (Hesse):

$$C^4H^{10}O^4 = 2C^2H^4O^2 + H^2.$$

De Luynes osservò che s'ingenera anche dall'acido ossalico.

Trattandola a 60° con 20 a 30 p. di acido solforico e saturando il liquido, diluito d'acqua, con carbonato di piombo, se ne ha un sale scilopposo, amorfo, che cristallizza in aghetti aggiungendovi dell'alcole, e corrisponde alla formola

$$(C^4H^{11}S^3O^{14})^2Pb^3 + 6H^2O.$$

Precipitando il piombo coll'idrogeno solforato se ne ha l'acido *eritroglucisolforico* $C^8H^{14}S^3O^{14}$, il quale piglia nascimento conforme all'equazione

$$2C^4H^{10}O^4 + 3H^2SO^4 = C^8H^{14}S^3O^{14} + 6H^2O.$$

Gli *eritroglucosolfati* di *bario* e di *calcio* sono incristallizzabili.

Stenhouse trovò che l'eritrite polverizzata ed aggiunta a poco a poco all'acido nitrico fumante vi si scioglie con calore; aggiungendovi acido solforico in peso uguale all'acido nitrico ne precipitano, a capo di dodici ore, cristalli insolubili nell'acqua fredda, solubili nell'alcole bollente. Si raccolgono in imbuto sull'amianto; si lavano con acqua fredda; si spremono fra carta bibula e si fanno ricristallizzare dall'alcole caldo. Sono formati dall'*eritrite tetranitrica* $C^4H^6(AzO^2)^4O^4$, corpo fusibile a 61°, che si rassoda a qualche grado più basso, e che scoppia percuoten-

Digitized by Google

dolo, quando fu mescolato con sabbia. Non è un derivato nitrato, come potrebbesi supporre, dacchè rigenera l'eritrite quando si aggredisce con solfidrato di ammoniaca, ma è l'etere nitrico normale:

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^6)^{IV}\\ 4(AzO^2)'\end{matrix}\right\}O^4.$$

Facendo agire per uno o due giorni l'eritrite con ugual peso di acido tartarico, a 120°, se ne ottiene un acido della formola $C^{40}H^{70}O^{46}$ (Berthelot).

Acido eritroglucico. — Per l'influenza del nero di platino l'eritrite in soluzione concentrata assorbe con rapidità l'ossigeno, e dà nascimento ad acido ossalico ed all'acido eritroglucico, il quale fu studiato da Sell e Lamperter, l'ultimo dei quali l'ottenne facendo agire l'acido nitrico fumante sull'eritrite in soluzione concentrata e calda. Precipitandolo coll'acetato basico di piombo forma un composto giallo, il quale avrebbe la formola

$$(C^8H^{13}O^{11})^2Pb^5,$$

e che sarebbe un sale basico dell'acido eritroglucico $C^8H^8O^5$, per cui si rappresenterebbe con

$$(C^8H^{13}O^{11})^2Pb^5 = 4\left(\left.\begin{matrix}C^8H^8O\\ H^2Pb\end{matrix}\right\}O^4\right)+PbH^2O^2.$$

L'acido eritroglucico è incristallizzabile; i suoi sali sono solubili per la massima parte, e quello di argento annera rapidamente.

La ossidazione dell'eritrite col nero di platino o coll'acido nitrico non produce nulla o quasi nulla di acido ossalico, qualora si operi con soluzioni diluite.

Azione del cloro, del percloruro di fosforo, del fosforo e dell'acido iodidrico sull'eritrite. — Il primo ed il secondo ne ingenerano acido cloridrico ed una materia non cristallizzabile; il fosforo ne fa nascere un prodotto oleoso che non è l'etere allil-iodidrico, e corrisponde forse al propilene iodato nella serie del butilene; l'acido iodidrico fatto agire in corrente di anidride carbonica la trasforma in iodidrato di butilene C^8H^8,HI, isomero dell'ioduro di butile.

Eritrite dicloridrica o cloridrina dell'eritrite:

$$C^4H^8Cl^2O^2 = C^4H^6(HO)^2Cl = \left.\begin{matrix}(C^4H^6)^{IV}\\ H^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Si prepara trattando per più giorni a 100° l'eritrite con quindici volte il peso di acido cloridrico concentrato; si svapora il prodotto sulla calce; si ripiglia il residuo con etere bollente, che lascia deporre il composto per raffreddamento.

È in cristallini bianchi, ben definiti, solubili nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, fusibili a 145° svolgendo fumi bianchi e scomponendosi. Dalla soluzione acquosa si formano grossi.

ERITROBENZINA (*chim. gen.*). — Materia colorante rossa, la quale fu ottenuta da Laurent e Casthelaz facendo agire per ventiquattr'ore a freddo 12 parti di nitrobenzina con 24 p. di limatura di ferro e 6 p. di acido cloridrico. Si macina in appresso la materia solidificata, si esaurisce con acqua e si satura di sale marino la soluzione acquosa, d'onde la eritrobenzina è precipitata. Si purifica collo sciogliere di nuovo nell'acqua o riprecipitarla col sale marino.

ERITROBENZINA (*chim. tecn.*). *Vedi* CATRAME (COLORI DAL), vol. IV, pag. 27.

ERITROBETICO ACIDO (*chim. gen.*). — Acido instabilissimo che Meyer estrasse dalla *beta vulgaris*, o barbabietola rossa.

È cristallizzabile, di facile solubilità nell'acqua calda, insolubile nell'alcole e nell'etere; precipitabile dalle soluzioni acquose col mezzo del nitrato di argento e dell'acetato neutro di piombo.

ERITROCENTAURINA, $C^{37}H^{34}O^8$ (*chim. gen.*). — È il principio cristallizzabile della centaurea minore (*erythræa centaurium*, Richard).

Si prepara, stando al Mehu che ne fece la scoperta, esaurendo con acqua stillata fredda e calda le sommità fiorite della pianta, o la pianta intera soppestata; concentrando ad estratto il liquido; ripigliando il residuo con cinque a sei volte il peso di alcole; feltrando la soluzione alcolica; ricuperando l'alcole per distillazione ad estratto sciloppose. Nel residuo fisso si va deponendo una materia resinoide, bruna, amarissima, che non importa di togliere. Vi si sopraversa un volume di etere rettificato, e si agita più volte vivacemente, di tratto in tratto per uno o due giorni; si decanta; si rinnova l'etere e si procede come fu detto, agitando e digerendo per due giorni; si uniscono i liquidi eterei e si distilla. Se ne ritrae un residuo giallo bruno, semiliquido, con un poco di sostanza ceroide verde; lasciato ad evaporazione spontanea fornisce cristalli di eritrocentaurina impura.

Si raccoglie in pezzuola di tessuto fitto e fino la materia deposta e si spreme; si fa sciogliere la parte che rimase nella pezzuola nel proprio peso di acqua bollente, si feltra bollente ancora e si mette a cristallizzare. Non sarebbe possibile di ottenere cristalli scoloriti volendo decolorarli col nero animale, o cogli idrati di calce, magnesia, barita, piombo, o col carbonato di barita artificiale, o con replicate soluzioni nell'acqua bollente.

Per riuscire al decoloramento si fanno sciogliere, gialli ancora, nell'etere ordinario, si aggiunge nero animale per venti volte il peso dei cristalli, e si agita più volte quotidianamente per dodici a quindici giorni e più, cioè fino ad averne il liquido scolorato compiutamente.

La soluzione eterea incolora, decantata, messa a svaporare spontaneamente, fornisce cristalli ampli e di perfetta purezza.

Digitized by Google

La quantità di prodotto puro ottenuto è tenuissima; corrisponde appena ad $^1/_{5000}$ di centaurea minore secca. Giova adoperare la pianta fresca, che ne fornisce alquanto di più.

L'eritrocentaurina pura è incolora, inodora, insipida, neutra ai reattivi colorati, non igroscopica. Scaldandola si fonde a 136°; non vaporizza, e, dopo fusione, nel raffreddare si rapprende in massa cristallina. A calore più forte incarbonisce, e calcinando più forte non lascia residuo di cenere. Sciolta nel cloroformio non agisce sulla luce polarizzata.

Non è fluorescente, nè si mostra dicroica in soluzione. Si scioglie in 1630 parti di acqua a 15°; in 35 p. di acqua bollente; in 48 p. di alcole di 86° centesimali a 15°; in 13,5 p. di cloroformio; in 245 p. di etere rettificato; in buona quantità nella benzina, nel solfuro di carbonio, negli olii grassi e volatili, e più a caldo che a freddo. Gli acidi ne accrescono la solubilità senza combinarsele; l'acido solforico concentrato la scioglie senza apparizione di colore, d'onde l'acqua la precipita cristallizzata ed incolora.

L'acido nitrico, il cloridrico, il piombico, il cromico, anche concentrati non la intaccano; gli alcali non la trasformano; il bromo, il cloro, l'iodio non reagiscono, tranne il cloro gasoso, colla potassa fusa.

Non reagisce coll'ossido d'argento, col tannino, col creosoto, coll'acido fenico, col bisolfito di soda, cogli acetati di piombo, coi cloruri di platino, mercurio e ferro, neppure a caldo: col permanganato di potassa si ossida anche a freddo.

La sua indifferenza rispetto ai reagenti chimici non corrisponde alla sua squisita sensibilità rispetto alla luce diretta o diffusa, poichè si colora di rosa rapidamente, indi di un rosso vivace, e tanto più presto quanto più la luce è intensa: il coloramento è superficiale; la parte sottoposta rimane incolora. Per tale mutazione non si cangia la forma cristallina, nè il peso; succede nell'idrogeno ed in altri gas non capaci di fornire ossigeno, anzi negli stessi gas riduttori.

Non è una materia colorante dopo che divenne rossa, poichè nello sciogliersi torna incolora; scaldandola fino a 130° in cannello di vetro rosso, ripiglia lo stato incoloro; le scolorazioni ed i coloramenti si possono replicare tante volte quante si voglia fondendola nell'oscuro, o sciogliendola e cristallizzandola, poscia esponendola alla luce.

I raggi più rifrangenti dello spettro sono quelli che vi producono le mutazioni fisiche.

I vetri azzurri e viola la lasciano colorare; i liquidi azzurri e viola fanno il somigliante; ma la soluzione verde dell'allume di rocca invertita dal calore e non dicroica fa come l'allume viola di cromo sciolto a freddo; il nitrato di niccolo neutro od acido, che è verde, agisce come il nitrato di niccolo ammoniacale che ne impedisce la colorazione, mentre il nitrato di rame ammoniacale non vi oppone impedimento. Il nitrato di urano fa come quello di rame ammoniacale; il solfato di chinina e l'esculina ed il cloro agiscono in modo contrario, cioè non le concedono di colorarsi. Il bromo e l'iodio in vapori lasciano che si colori; lo impediscono le soluzioni dell'uno e dell'altro nel solfuro di carbonio e nell'acqua.

La santonina si comporta in modo somigliante come la eritrocentaurina, poichè non passa al giallo in contatto della luce se questa passi per vetri rossi, aranci, gialli e verdi, tranne che si sciolga poi colorata nell'alcole e nell'etere per iscolorirsi spontaneamente.

ERITRODANO (*chim. gen.*). — Kuhlmann diede questo nome ad una sostanza rossa e cristallina ottenuta dalla robbia. Forse è alizarina impura.

ERITROFILLA (*chim. gen.*). — Nome che fu dato alla materia colorante rossa delle foglie autunnali; la quale sarebbe solubile nell'acqua e nell'alcole, scioglierebbesi in bruno negli alcali, e formerebbe un precipitato di un bel verde coi sali di piombo. Morren opina che la materia rossa e l'azzurra delle foglie non derivi dalla clorofilla.

Filhol considera la materia rossa non altro che cianina. Essa si trova alla superficie, mentre di sotto è il giallo.

ERITROGENICO ACIDO (*chim. gen.*). — Prodotto oleoso che il Bizio ottenne dallo scaldare l'eritrogeno nel gas ossigeno.

ERITROGENO (*chim. gen.*). — Hope diede questo nome ad una sostanza scolorita che diverrebbe rossa col mezzo degli acidi, e sarebbe contenuta nei fiori. Filhol la considera identica colla cianina.

Bartolommeo Bizio applicò lo stesso nome ad una materia cristallina, che ritrasse dalla bile del cadavere di persona morta d'itterizia, la quale possedeva la proprietà di togliere l'azoto dall'aria, dall'acido nitrico e dall'ammoniaca, trasformandosi in una sostanza rossa di sangue.

ERITROLEICO ACIDO (*chim. gen.*). — Nome dato da Kane ad una sostanza semifluida di colore porporino che avrebbe estratto dall'oricello.

ERITROLEINA (*chim. gen.*). — Materia rossa trovata nel tornasole (*vedi* TORNASOLE).

ERITROLICO ACIDO (*chim. gen.*). — Kane chiamò con tal nome una sostanza ch'ei disse trovarsi tanto nell'oricello quanto nel tornasole. In appresso distinse le singole materie estratte dai due vegetali, chiamando *acido eritroleico* quella dell'oricello, ed *eritroleina* quella del tornasole; il primo conterrebbe più ossigeno.

ERITROMANNITE (*chim. gen.*). *Vedi* ERITRITE.

ERITROPROTIDE (*chim. gen.*). — Materia estrattiva di colore rosso che si forma, stando al Mulder,

Digitized by

insieme colla leucina ed altri corpi mediante l'azione della potassa sulla leucina.

ERITRORETINA (*chim. gen.*). — Resina di un giallo cupo che si trae dal rabarbaro. È fusibile al dissotto di 100°, è solubile nell'alcole, poco solubile nell'acqua e nell'etere. Negli alcali si discioglie con bella colorazione porporina.

ERITROSILINA (*chim. gen.*). — Sostanza cristallina, che Geedeke ottenne in piccola quantità dalla coca. Somiglia alla teina.

ERITROSINA (*chim. gen.*). — Materia rossa la quale s'ingenera, come fu osservato dallo Staedeler, facendo agire l'acido nitrico sulla tirosina. Non si forma colla nitrotirosina. Forse è identica colla ematoidina di Robin, a cui lo stesso Staedeler assegna la formola $C^{15}H^{18}Az^{2}O^{3}$.

La tirosina (2 molecole) ricevendo un atomo di ossigeno dall'acido nitrico si sdoppia in anidride carbonica, acido acetico ed eritrosina, conforme alla equazione

$$\underbrace{2(C^{9}H^{11}AzO^{3})}_{\text{tirosina}} + O = \underbrace{C^{15}H^{18}Az^{2}O^{3}}_{\text{eritrosina.}} + CO^{2} + C^{9}H^{4}O^{2}$$

È un corpo rosso, amorfo, solubile negli alcali e nell'alcole, contenente acido solforico. L'ammoniaca la precipita in parte dalla soluzione, ed il liquido diventa dicroico.

ERITROSO (*chim. gen.*). — Nome dato da Garot alla materia gialla od aranciata che ottenne facendo agire l'acido nitrico sulla radice di rabarbaro, ma che si trovò essere un misto di varii prodotti. È solubile negli alcali, coi quali forma composti rossi che producono macchie brune.

ERITROZIMA (*chim. gen.*). — Materia azotata bruna, speciale della robbia, la quale agisce come un fermento sul rubiano e lo sdoppia ingenerandone alizarina.

Per estrarla dalla radice di robbia, si stempera questa in acqua intiepidita a 38°, e si precipita col mezzo dell'alcole. Se aggiungasi ad una soluzione di rubiano, si vede che dopo alcune ore il liquido diventa gelatinoso, di colore bruno chiaro, e contiene alizarina insieme con altri prodotti.

ERMESITE (*chim. miner.*). — Varietà di tetraedrite (rame grigio), contenente circa 24 per 100 di mercurio, e 5.62 di argento. Si trova a Moschellandsberg (Palatinato).

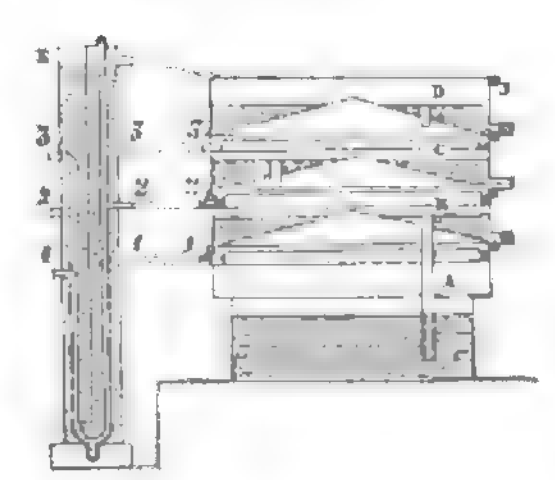
ERORATORI (*chim. tecn.*). — Apparecchi di distillazione e di evaporazione, i quali furono immaginati da Kessler per uso delle industrie e modificati da Coutier pei laboratorii di farmacia.

Il sistema su cui sono costrutti consiste nel giovarsi del calore che si svolge nella condensazione dei vapori per produrre la successiva evaporazione di uno strato superiore di liquido, potendosi disporre o ad *eroratore semplice*, cioè a caldaia che si scalda ed a coperchio che viene scaldato dal vapore della caldaia, e ad *eroratore multiplo*, in cui sono sovrapposti due o tre coperchi, uno sopra l'altro, e ciascuno dei quali fa l'ufficio di caldaia.

Perchè s'intenda meglio l'idea del Kessler, s'immagini una caldaia il cui orlo sia piegato in modo, che abbia una fossetta circolare; nella fossetta posa l'orlo del coperchio, il quale ha il fondo a modo di cono, ed ha una parete tutt'intorno, più o meno alta, tanto da contenere una certa quantità di liquido come in un bacino. Il vapore, sollevandosi dal liquido della caldaia e venendo in contatto del fondo esterno del coperchio, ivi si condensa e forma goccioline liquide, le quali, attaccandosi per aderenza, scendono pel declivio del detto fondo e vanno a raccogliersi nella fossetta circolare; ivi trovano un collo posto in comunicazione con un refrigerante, nel quale passano a temperatura ordinaria, mentre si condensa eziandio la parte di vapore non convertita in liquido. Il coperchio nulla avendo di sovrapposto, e contenendo liquido evaporabile, si mantiene a temperatura bassa a sufficienza per l'evaporazione continua che in esso succede, e il liquido contenutovi si va via via concentrando. Con tale disposizione l'eroratore adempie al duplice scopo di alambicco e di recipiente di evaporazione.

Gli eroratori ad effetto multiplo portano due o tre coperchi, come si vede nella fig. 190. A è la caldaia di distillazione, B C D sono tre coperchi conici uno

Fig. 189.



messo sull'altro. In questo caso i coperchi BC hanno la fossetta circolare vicino all'orlo sporgente, in modo da ricevere l'orlo del coperchio immediatamente al dissopra; ciascuno di essi porta un tubo di scarica in comunicazione colla rispettiva fossetta, come si vede in 1, 2, 3, col mezzo dei quali i vapori condensati in ciascuno, e raccolti in forma di liquido nelle fossette, passano nel refrigerante annesso. È manifesto che ciascun coperchio rappresenta ad un tempo il capitello di un alambicco e una caldaia di distillazione, per cui da ciascuno si ha liquido che distilla; il quale se è della stessa natura può essere raccolto

Digitized by Google

insieme, oppure, se di natura diversa, dev'essere raccolto per mezzo di un refrigerante speciale, come si vede tratteggiato nella parte E del disegno. Gli effetti dell'eroratore multiplo riusciranno più vantaggiosi qualora sieno diversi i coperchi sovrapposti; ma chiaro apparisce che non si potrà oltrepassare un certo limite relativamente al numero. In ciascuno dei coperchi sussiste un tubo che lo attraversa verticalmente, aperto ai due estremi, con quello in alto arrivando al livello fino al quale si vuole tenere il liquido, e coll'altro in basso scendendo nel recipiente inferiore. Col detto ordine i liquidi dei recipienti sovrapposti sono in comunicazione fra di loro, e per guisa che versando liquido nel superiore, quando s'inalza oltre il limite del tubo, cade giù nel sottoposto, d'onde può scendere nel susseguente, continuando a versare nuova quantità del liquido: ciò conviene quando l'apparecchio è carico di uno stesso liquido.

Il Kessler enumera gli utili che si possono ottenere dagli eroratori, conforme all'uso a cui sono applicati.

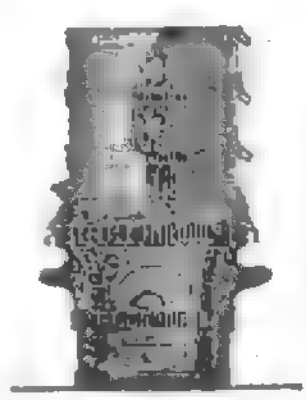
Adoperandoli come un *alambicco di semplice effetto*, formano un apparecchio semplice, di minore ingombro, non avendo il serpentino, di facile pulimento, e nei quali basta rinnovare di tempo in tempo l'acqua del coperchio perchè il vapore che distilla si venga condensando di continuo. Non occorre che vi si lutino le giunture; per nettarli, basta togliere il coperchio, ed il nettamento si compie con agevolezza. Esaminando quale sia la potenza condensatrice dell'acqua che svapora dal coperchio, si vide che per ciascun centimetro quadrato del coperchio stesso si raccoglie per ogni ora un chilogramma di acqua distillata, ossia venti litri da un apparecchio di 50 centim. di diametro.

Adoperando gli eroratori come *alambicchi di effetto duplice o multiplo*, oltre ai vantaggi designati, si ha quello dell'economia del combustibile, il quale può bastare per un quinto soltanto di quanto sarebbe occorrente in un alambicco comune. Ma ciò che li rende anche più preziosi pel bisogno dei laboratorii di chimica si è che con parecchi coperchi sovrapposti si può ottenere acqua distillata, per semplice esalazione di vapore, senza che avvenga ebollizione, onde non vi può succedere trasporto di goccioline di liquido, nè passaggio meccanico di materie fisse. E siccome per gli eroratori di piccole dimensioni non sarebbe costoso l'indorarli o l'inargentarli nell'interno, perciò si ha mezzo di distillare l'acqua entro pareti perfettamente inattaccabili, e raccoglierla perfettamente pura. Quanto si è detto relativamente all'acqua si può ripetere per l'alcole, per l'etere e per altri liquidi volatili.

La distillazione stessa dei liquidi salini eseguita nei coperchi sovrapposti conduce a raccoglierne acqua pura, mentre la soluzione si va via via concentrando, con questo singolare risultato che la materia salina si depone assai meglio cristallizzata di quello che avvenga operando all'aria libera. Il Kessler ottenne in cristalli il residuo fisso dell'acqua minerale di Saaralde, la quale lascia una materia amorfa allorquando si fa evaporare nel modo comune al dissopra dei 40 ai 50°. Col mezzo dell'eroratore ottenne eziandio il carbonato di soda con pochissimo di acqua di cristallizzazione, trasparente, con caratteri speciali ben diversi da quelli del sale di soda comune, e che esposti all'umido diventano opachi e sfioriscono a modo dei cavoli fiori.

Quali apparecchi di evaporazione, gli eroratori recano l'economia di due terzi almeno riguardo al combustibile; onde possono tornare giovevolissimi per la concentrazione delle acque salate; per l'evaporazione delle feccie di vino o dei melazzi, quando se ne vuole ottenere il tartaro o la potassa; per la cristallizzazione dei sali anidri o poco idratati; per l'evaporazione degli estratti tintorii e farmaceutici; per quella della potassa e della soda caustica; per quella pure delle acque lisciviali del nitro, delle ceneri delle piante terrestri e marittime, delle soluzioni dei sali di zinco, ferro, allumina, degli acidi tartarico, nitrico, ecc. Costruendoli di platino, servono per la concentrazione dell'acido solforico, ed in tal caso l'apparecchio si compone di una caldaia larga e di fondo piatto, colla fossetta circolare nell'orlo superiore, ed il coperchio conico fatto di piombo, per cui rimane diminuita d'una metà la spesa del metallo prezioso, e la distillazione dell'acido vi procede intermittente o continua, secondo che si vuole. Kessler fece costruire eroratori a tre o quattro scompartimenti, come quello della fig. 191, atti a servire per la distillazione ed evaporazione a semplice effetto quando si usa un coperchio solo, od a più effetti, usando più coperchi. Sono di grandezza diversa, a norma dei bisogni di chi se ne ne vale; del diametro di 24 centim. a 34, a 40, a 48, a 54, a 59, a 68, e fino a 113. Si possono fabbricare anche di porcellana, con una cucurbita e due coperchi.

Fig. 191.



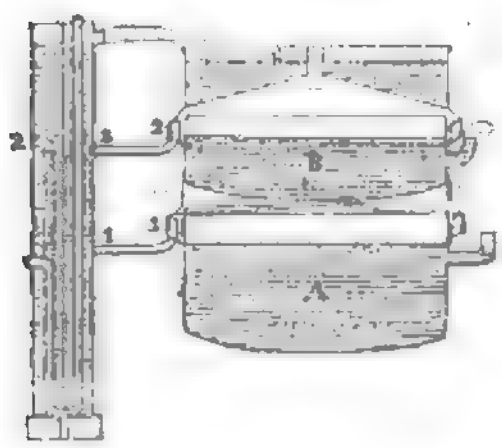
Per gli eroratori di vaste dimensioni torna meglio di fabbricarli di forma rettangolare e coi fondi scannellati, usandovi ferro, rame, piombo, ghisa, bandone di ferro piombato e zincato, a norma delle qualità dei liquidi che vi si vogliono distillare.

Andrea Poulier ne fece costruire per i bisogni farmaceutici, uno dei quali modificato in modo da con-

Digitized by Google

centrarvi i liquidi e sughi estrattivi, come quello della fig. 192, nel quale si ha una caldaia B sovrapposta alla caldaia inferiore A e col coperchio conico C. Nello spazio in cui la caldaia superiore s'innesta nella fossetta circolare della inferiore, ossia sotto

Fig. 192.



il fondo concavo della superiore, si colloca una specie di trama formata di tante liste che fanno capo al centro, e a modo di cono, perchè con questo mezzo il vapore che si condensa sul fondo possa discendere fino alla fossetta della caldaia inferiore e non ricada nel liquido che distilla.

Esperienze apposite, che furono eseguite da Tresca e da Lebaigue, dimostrarono che realmente gli eoratori di Kessler tornano di non piccolo vantaggio per le operazioni indicate, e che la sola precauzione da osservare nell'adoperarli consiste nel mantenere talmente regolato il fuoco, da non succedere mai che parte del vapore esca non condensato dagli sfogatoi.

ERUBESCITE (sin. *Bornite*, *Rame paonazzo*, *Rame variegato*, *Rame piritoso epatico*, *Fillipsite*, *Poikilite*) (*chim. miner.*). — Questo è uno dei più importanti minerali di rame; appartiene al gruppo dei solfuri, e risulta dall'associazione di molecole di solfuro di rame e di solfuro di ferro, con variabile rapporto fra questi due solfuri componenti. Ben di raro avviene di trovare l'erubescite in cristalli; tuttavia se ne osservarono nelle miniere di Cornovaglia e si riferirono al sistema monometrico; più generalmente è amorfa, in masse compatte o finamente granulari, più o meno intimamente commista con sostanze straniere, quali, a mo' di esempio, la pirite di ferro, lo spato calcare, silicati magnesiani, ecc. Durezza = 3; peso specifico 4,4 . . . 5,5.

Colore rosso epatico, traente al paonazzo, talvolta ricco e brillante e simile a quello del rame metallico, soprattutto nella frattura recente, più spesso nascosto da iridescenze superficiali con vivaci colorazioni azzurre, verdi, dorate, ecc. La polvere ne è di color grigio cupo, quasi nero. Nel tubo chiuso svolge, mediante il riscaldamento, vapori sulfurei; nel tubo aperto, acido solforoso. Si fonde al cannello, e nel fuoco di riduzione dà un globulo nero, magnetico. Con i fondenti, dopo torrefazione, somministra le reazioni del rame e del ferro; colla soda si ottiene del rame ridotto. Riportiamo qui pochissime fra le più istruttive analisi che in gran copia si ne istituirono:

I. *Varietà di Montecastelli* in Toscana, analisi di Berthier; II. *Varietà di Sangerhausen*, analisi di Plattner; III. *Varietà di Redruth* (cristall.), analisi di Chodnef. IV. *Varietà del Terriccio*, analisi di Bechi; V. *Varietà di Montecatini*, analisi di Bechi; VI. *Varietà di Coquimbo*, analisi di Böcking.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
S.....	21,4	22,58	26,84	24,70	24,93	25,46
Cu.....	67,2	71,00	57,89	60,01	55,88	60,80
Fe.....	6,8	6,41	14,94	15,89	18,03	13,67
Ganga.	4,0	—	0,04	—	—	—
	99,4	99,99	99,71	100,60	98,84	99,93

L'erubescite fa parte di varii e considerevoli giacimenti cupriferi in Europa, in Asia ed in America. È uno dei più copiosi minerali delle miniere di rame nel Chili, ed inoltre in quelle del Perù, della Bolivia e del Messico. Ne sono ricchi alcuni giacimenti della Siberia, ed in Europa ne forniscono in notevole quantità le miniere presso Redruth in Cornovaglia, di Saugerhausen, di Mansfeld in Turingia, ed altre della Norvegia, della Svezia, dell'Ungheria, ecc. In Italia abbiamo talune miniere di Toscana feraci di erubescite, per esempio, quelle di Miemo, del Terriccio, dell'Impruneta, di Monte Castelli, soprattutto quella famosissima di Caporciano, presso Montecatini di Volterra. Ivi l'erubescite, insieme alla calcopirite, alla calcosina, forma dei noccioli di varia dimensione, sparsi entro una pasta argilloso-steatitosa, ferrifera, di origine idroplutonica, iniettata in forma di filone fra i gabbri, le fianiti ed altre roccie metamorfiche nel monte di Caporciano. Ai noccioli metallici se ne aggiungono altri silicei o calcarei, coperti essi pure da un tenace rivestimento steatitoso, e talora compenetrati di rame nativo. Dalla miniera di Montecatini si ottennero, in copia straordinaria, magnifici saggi di pura e bellissima erubescite.

ERUCICO ACIDO (*chim. gen.*). — Fu scoperto da Saint-Darby, nel 1849, nell'olio di senape bianca, e gli assegnò la formola $C^{22}H^{42}O^2$. Posteriormente Websky estrasse dal colza un altro acido grasso, cui diede nome di *acido brassico*, della formola $C^{45}H^{86}O^4$: Staedeler s'ingegnò più tardi di provare che i due acidi, l'erucico ed il brassico, sono una cosa sola, ed appartengono alla serie $C^nH^{2n-8}O^2$, a capo dei quali sta l'acido oleico. Otto, a sua volta, replicando le esperienze di Staedeler, ne combattè le conclusioni,

parendogli che i due acidi non siano da confondere in un solo, ed all'acido erucico attribuì la formola $C^{22}H^{42}O^2$, tornando alla primitiva del Saint-Darby, la quale fu anche riconfermata nel 1868 da O. Hausskneht.

La senape bianca (*synapis alba*) fornisce un olio grasso, il quale per mezzo della saponificazione produce il 36 per 100 di acido erucico, oltre ad un altro acido grasso e liquido, che devono essere separati. Al quale effetto si trattano in bagno maria con litargirio polverizzato, per formarne un sapone piombico, il quale, ripreso con etere, lascia sciogliere il composto dell'acido liquido, mentre resta indisciolto l'erucato. Si ripiglia coll'alcole e l'acido cloridrico la parte indisciolta; si versa su feltro per togliere il cloruro di piombo formatosi; si pone l'alcole a svaporare, che lascia l'acido erucico come residuo fisso. Si lava con acqua bollente, che gli porta via le traccie di acido cloridrico aderente, e si purifica facendolo cristallizzare più volte finchè si trovi che abbia raggiunto un grado stabile di fusione.

Fitz l'ottenne dall'olio di vinaccioli. La saponificò colla soda, scompose con acido solforico il sapone sodico; fece fondere più volte gli acidi grassi misti nell'acqua bollente; li sciolse nell'alcole, e li precipitò gradatamente coll'acetato di piombo. Il primo precipitato, che era fioccoso, si sciolse nell'etere per buona parte; i successivi erano fioccosi, e totalmente solubili. La parte insolubile conteneva stearato e palmitato di piombo; la insolubile l'*erucato di piombo*, d'onde si ha l'acido erucico decomponendo l'erucato, e che si fa cristallizzare dall'alcole.

L'acido erucico cristallizza in aghetti splendenti (prismi quadratici), fusibili a 33° (come fa l'acido brassico). È solubile nell'alcole e nell'etere, insolubile nell'acqua. Trattato colla potassa svolge idrogeno, senza ingenerare acido acetico ed acido arachidico, come dovrebb'essere qualora appartenesse alla serie oleica. Tuttavolta, stando alle ultime relazioni di Fitz sull'acido erucico estratto dall'olio di vinaccioli, l'acido erucico sarebbe realmente sdoppiato dalla potassa in acido arachidico $C^{20}H^{40}O^2$, fusibile a 70°, ed in acido acetico secondo l'equazione

$$C^{22}H^{42}O^2 + 2H^2O = C^{20}H^{40}O^2 + C^2H^4O^2 + H^2.$$

È modificato in un polimero meno fusibile (Websky ed Hausskneht); e Fitz coll'acido erucico dell'olio di vinaccioli ottenne per tal modo un acido cristallizzabile in begli aghetti stellati, fusibili a 60°. Non è modificato a freddo dall'acido nitroso (Otto) ed a 34° (Fitz). Irrancidisce rapidamente all'aria, e ciò tanto più presto, quanto più sia scaldato al di sopra del suo punto di fusione.

Sciolto nell'alcole e dirigendovi una corrente di gas cloridrico, dà nascimento ad un liquido oleoso ed etereo, che cristallizza fra — 10° e 0°, ma di cui non si conosce la vera composizione, dacchè analizzandolo non si riuscì a resultati concordi.

Erucati, $C^{22}H^{41}MeO^2$. — L'acido erucico è monobasico, e forma sali o saponi insolubili nell'acqua. L'*erucato di soda* si scioglie nell'alcole; l'*erucato di barita*, $(C^{22}H^{41}O^2)^2\overset{\cdot\cdot}{Ba}$, si presenta in fiocchi bianchi; l'*erucato d'argento*, $C^{22}H^{41}AgO^2$, è un precipitato coaguloso, il quale s'imbruna con rapidità esponendolo alla luce.

L'*erucato di piombo*, la cui formola è $(C^{22}H^{41}O^2)^2\overset{\cdot\cdot}{Pb}$ sarebbe solubile nell'etere (Otto); quasi insolubile o pochissimo, stando a Darby, Websky ed Hausskneht. Tali asserzioni contraddittorie furono chiarite da Fitz, il quale osservò che la solubilità nell'etere differisce molto a seconda della temperatura: 1 gr. di erucato di piombo neutro od acido ha uopo di 450° c. c. di etere a 16° per disciogliersi, mentre gliene bastano 17 c. c. coll'etere bollente.

È poco solubile nell'alcole freddo, e discretamente nell'alcole in ebollizione. Uguali differenze si notano circa alla sua solubilità nella benzina e nell'acetonio.

Derivati dell'acido erucico. — Il bromo si combina direttamente, ed ingenera il *dibromuro di acido erucico* $(C^{22}H^{42}O^2,Br^2)$.

La combinazione si compie direttamente senza formazione di acido bromidrico (Otto), ed il nuovo prodotto è solubile nell'alcole e nell'etere, insolubile nell'acqua, fusibile tra 42 e 43°, cristallizzabile in piccoli mammelloni dalla soluzione alcolica. Sperimentato coll'amalgama di sodio rigenera l'acido erucico fusibile fra 33 e 34°. Si combina colle basi e dà origine a sali poco stabili.

L'*erucato di barita bromurato*, $(C^{22}H^{42}O^2Br^2)^2\overset{\cdot\cdot}{Ba}$, ha l'aspetto di un precipitato bianco, e si ottiene per doppia decomposizione tra l'erucato bromurato di ammoniaca ed il cloruro di bario.

L'*erucato bromurato di piombo*, $(C^{22}H^{42}O^2)\overset{\cdot\cdot}{Pb}$, si prepara nel modo anzidetto, coll'apparenza di una massa plastica; sciolto nell'alcole assoluto si ottiene cristallizzato.

I due erucati bromurati descritti sono anidri; irrancidiscono all'aria; scaldati a 100°, crescono di peso in conseguenza di un assorbimento probabile di ossigeno; l'acido erucico bromurato libero si conserva inalterato quando si pone in condizioni uguali.

Acido monobromerucico, $C^{22}H^{41}BrO^2$. — Fu trovato da Hausskneht insieme agli altri derivati che seguono.

Trattando l'acido precedente, a freddo, colla potassa alcolica, si ha scaldamento e si produce bromuro di potassio; feltrando il liquido ed inacidendolo coll'acido cloridrico, depone un olio giallo, lento a solidificare, fusibile tra 33 e 34°, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, che è l'acido

26 SET 1873

monobromerucico, misto con un poco di acido benoleico (vedi più innanzi).

Acido monobromerucico dibromurato, ($C^{22}H^{41}BrO^2,Br^2$).

Si forma per l'addizione diretta del bromo all'acido monobromerucico. È solubilissimo nell'alcole e nell'etere, e si fonde tra 31 e 32°. La potassa gli toglie Br^2, rigenerandone l'acido bromerucico o producendo l'acido bromobenoleico, cosa che l'analisi non potè chiarire.

Acido benoleico, $C^{22}H^{40}O^2$. — Deriva dall'acido erucico per sottrazione di due atomi d'idrogeno.

Quando si tratta con potassa in soluzione alcolica a 100°, per sei a sette ore, l'acido erucico bibromurato $C^{22}H^{42}O^2Br^2$, si forma una materia bianca, la quale sciolta nell'acqua e ripresa con acido cloridrico fornisce un acido solido, cristallizzabile dall'alcole bollente in aghetti bianchi ed uniti in fascetti: è l'acido benoleico. Si fonde a 57°,5; si scioglie nell'alcole assoluto e nell'etere.

Contemporaneamente s'ingenera un olio bruno.

I *benoleati*, eccettuando quelli degli alcali, sono insolubili nell'acqua.

I *benoleati di potassa e di soda* si depongono in cristalli mammellonari; il *benoleato di ammoniaca* si ottiene in laminette splendenti dalla soluzione alcolica. Diluito perde ammoniaca all'aria e diventa opaco; i *benoleati* di *barita*, di *stronziana* e di *calce* sono insolubili nell'acqua, nell'alcole e nell'etere; il *benoleato di magnesia*, $(C^{22}H^{39}O^2)^2\overset{\prime\prime}{Mg}+3H^2O$, è un precipitato cristallizzabile dall'alcole bollente, efflorescente, fusibile a 130°, facendosi anidro.

Il *benoleato di argento*, $C^{22}H^{39}O^2,Ag$, è insolubile nell'alcole.

Acido benoleico bibromurato, $C^{22}H^{40}O^2,Br^2$. — Si ottiene per l'addizione diretta del bromo all'acido benoleico, ed ha l'aspetto di laminette splendenti, più pesanti dell'acqua, fusibili tra 46 e 47°, facilmente solubili nell'alcole e nell'etere e che perdono il bromo colla potassa a 150°, riproducendo l'acido benoleico e ingenerando un composto oleoso, senza che ne nascano derivati per sottrazione di idrogeno.

Acido benoleico tetrabromurato, $C^{22}H^{40}O^2,Br^4$. — Aggiungendo acido benoleico al bromo in esuberanza, si suscita una reazione vivacissima con isvolgimento di acido bromidrico. Se ne ha una materia, la quale sciolta nella soda e riprecipitata coll'acido cloridrico, depone laminette flessibili, che si fondono tra 77 e 78°, attaccabili dalla potassa alcolica con produzione di un liquido oleoso, senza corpi cristallizzabili. Coll'amalgama di sodio si disbroma, ma non compiutamente, se non intervenga il calore; se ne ha un acido fusibile a 33°, creduto acido erucico dall'Haussknecht.

Acido diossibenoleico, $C^{22}H^{40}O^4$. — Facendo agire l'acido nitrico comune a caldo sull'acido benoleico, o l'acido nitrico fumante e freddo, si ottiene un prodotto oleoso ed acido della formola $C^{11}H^{20}O^3$. Quando poi si stilla l'acido nitrico fumante all'acido benzoleico freddo, ciascuna goccia produce un piccolo scoppio, e ne risultano, oltre all'acido $C^{11}H^{20}O^3$, altri due acidi, cioè il diossibenoleico ed il brassilico $C^{11}H^{20}O^4$.

Per separarli, si lava con acqua la materia pastosa e si fa sciogliere nell'alcole assoluto bollente; l'acido $C^{22}H^{40}O^4$ cristallizza per la massima parte nel raffreddare; purificandolo, è in laminette giallognole e splendenti, insolubili nell'acqua, fusibili tra 90 e 91°, non attaccabili dall'acido nitrico. I suoi sali alcalini cristallizzano in croste dalla soluzione alcolica; i sali di bario, calcio e stronzio sono insolubili nell'acqua e nell'alcole; il sale d'argento è un precipitato bianco $C^{22}H^{39}AgO^4$.

Acido oleoso, $C^{11}H^{20}O^3$. — Dalle acque madri dell'acido diossibenoleico si depone dopo qualche tempo un olio giallo, più denso dell'alcole e meno dell'acqua. Distillato con acqua, passa incoloro e con odore acuto speciale, mentre il residuo fisso consta degli acidi diossibenoleico e brassilico, che si rappigliano per raffreddamento in massa cristallina e gialla.

È solubile nella soda, d'onde l'acido cloridrico lo precipita, e rispetto alla sua costituzione pare che sia l'aldeide dell'acido brassilico, nel quale in effetto si converte quando si tratta col bromo e l'acqua:

$$\underbrace{C^{11}H^{20}O^3}_{\text{ac. oleoso}} + Br^2 + H^2O = \underbrace{C^{11}H^{20}O^4}_{\text{ac. brassilico.}} + 2BrH$$

Acido brassilico, $C^{11}H^{20}O^4$. — Si forma, come notammo, dall'ossidazione dell'acido benoleico operata dall'acido nitrico, o da quella dell'aldeide brassilica col bromo e l'acqua. Ottenuto col secondo mezzo, e ridisciolto nell'acqua bollente, cristallizza in laminette incolore e rossigne. È poco solubile nell'acqua bollente, solubile nell'alcole e nell'etere, fusibile a 108°5, concretandosi poi a 105°.

È un acido bibasico: i suoi *sali di soda* e di *ammoniaca neutri* sono solubili nell'acqua e cristallizzabili in mammelloni.

Il *brassilato di calce*, $C^{11}H^{18}CaO^4+3H^2O$, è insolubile nell'acqua e nell'alcole: tali sono i *brassilati* di *piombo*, *rame*, *magnesio* ed *argento*; l'ultimo ha per formola $C^{11}H^{18}Ag^2O^4$.

Acido ossierucico $C^{22}H^{42}O^3$, ed *acido diossibenico* $C^{22}H^{44}O^4$. — Pigliano nascimento dall'azione dell'ossido d'argento sull'acido erucico bibromurato con acqua.

Si fa l'operazione al bagno maria; compiuta che sia, si tratta con acido cloridrico bollente il prodotto, e si lava con acqua l'olio che si depose. Si saponifica

Digitized by Google

questo con barita, e si riprende con etere, che scioglie il solo ossierucato.

L'acido ossierucico è un liquido denso, insolubile nell'acqua, solubile in qualsivoglia proporzione nell'alcole e nell'etere. Forma sali amorfi, insolubili, tranne gli alcalini.

L'*ossierucato di barita* si scioglie nell'etere e contiene 1 atomo di bario per 2 molecole dell'acido.

L'*acido diossibenico* si può conseguire in quantità maggiore trattando l'acido ossierucico colla potassa, conforme all'equazione

$$C^{22}H^{42}O^{3} + KHO = C^{22}H^{43}KO^{4}.$$

Cristallizza il sale potassico in cristalli granulosi per raffreddamento. Si rende libero l'acido diossibenico col mezzo dell'acido cloridrico, e si fa sciogliere nell'alcole bollente, d'onde cristallizza in granelli fusibili a 127°. È monobasico.

L'*ossibenato di soda*, $C^{22}H^{43}KO^{4}$, si fonde a 205° ed è poco solubile nell'acqua e nell'alcole.

L'*ossibenato di barita* ha per formola

$$(C^{22}H^{43}O^{4})^{2}\overset{\cdot\cdot}{Ba}.$$

Acido brassidico, $C^{22}H^{42}O^{2}$. — L'acido erucico trattato coll'acido nitrico si converte in un isomero, che è l'acido brassidico. Si prepara scaldando dell'acido erucico liquefatto, a temperatura di 60 a 70°, con acido nitrico diluito finchè non si svolgano più bollicine di gas, e si lascia raffreddare. Il prodotto si concreta; si purifica facendolo cristallizzare dall'alcole, dal quale si depone in isquamette bianche e splendenti, fusibili a 60°, e che si rassodano a 54°.

È meno solubile nell'alcole e nell'etere che non sia l'acido erucico; i suoi sali alcalini si sciolgono nell'acqua e nell'alcole.

Brassidato di soda, $C^{22}H^{41}NaO^{2}$. — Cristallizza dalla soluzione alcolica in laminette splendenti, fusibili a 200°, colorandosi di bruno, e che si elettrizzano facilmente.

Il *brassidato di potassa* è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole, d'onde può aversi cristallizzato. Gli altri brassidati sono insolubili nei due liquidi.

Acido brassidico bibromurato, $C^{22}H^{42}O^{2}.Br^{2}$. — Si forma per addizione diretta ed è in cristalli incolori, solubili nell'alcole, mentre il composto corrispondente dell'acido erucico non palesa indizii di cristallizzazione.

Si fonde a 54° e si concreta fra 38 e 40°. Reagisce appena tra 170 e 180° colla potassa alcolica; a 200° dà origine ad acido benoleico. Trattato coll'amalgama di sodio, si converte lentissimamente in acido brassidico.

ERVALENTA (*farm.*). — È la farina delle lenticchie (*ervum lens*), la quale si amministra come nutriente e blando lassativo, in forma di pappa, di cioccolatte, ecc. La famosa *revalenta* di Barry du Barry non sembra essere altro che farina di lenticchie mista con farina di qualche altra leguminosa.

ERYSIMUM ALLIARIA od **ALLIARIA OFFICINALIS** (*chim. gen.*). — Pianta erbacea, dell'ordine delle crocifere, che cresce alta da 30 a 80 centim. al più, colle foglie a cuore e dentate, fiori bianchi, piccoli e terminali, le cui foglie e radici svolgono odore di aglio allorchè si fregano fra i diti.

Si usa in medicina come antiscorbutico, diaforetico, diuretico e bechico, e contiene del solfocianato di allile. Piesse n'esaminò i semi e n'estrasse 0,6 per 100 di olio volatile, formato talvolta di solfocianato di allile solo, ed altre volte mescolato coll'ossido di allile.

ESAURIMENTO (*chim. gen.*). — Operazione mediante la quale si spoglia una data materia di certi principii che contiene, valendosi di liquido appropriato, e protraendo l'operazione fino al punto che nel residuo nulla rimanga delle parti solubili.

Si procede per lisciviazione, o decozione, macerando a freddo, o digerendo a caldo, secondo che torna meglio, rinnovando la quantità del solvente quante volte abbisogni ad avere quello dell'ultimo trattamento quale si versò, cioè senza che abbia più sottratto nulla; oppure introducendo la materia da esaurire entro apparecchio così disposto, che il liquido, mantenuto in ebollizione continua, debba, non appena ricondensato, attraversare la materia, ricadere al basso, di nuovo vaporizzare e ricondensarsi, per modo che rifeltrandovi più volte attraverso finisca per portarle via tutto ciò che può ricevere in soluzione; od anche facendo che il liquido circoli sulla materia da esaurire con tale regola, che quella parte, la quale passa sulla materia quasi esausta, e le sottrasse il poco rimanente di solubile, vada ad agire su nuova porzione da incominciare ad esaurire.

L'esaurimento per lisciviazioni o decozioni replicate più volte non si fa che nei casi in cui poco importi la dispersione del liquido per evaporazione, o non si tema alterazione del prodotto pel replicato contatto dell'aria; ma qualora si adoprino liquidi costosi, di facile volatilità, o si voglia escludere la ossidazione del prodotto, o si voglia guadagnare tempo e spesa di combustibile nelle concentrazioni, si preferisce l'esaurimento per circolazione continua, o per concentrazione metodica, come fu già esposto in quest'Opera, in più luoghi. Gli apparecchi usati per la prima maniera pigliano nome di *estrattori* (*redi*); e già se ne parlò in ANALISI DEI PRINCIPII IMMEDIATI (vol. II, pag. 114 e 115); in CARBONIO (SOLFURO DI) (vol. III, pag. 798 e seg.); in COLORANTI MATERIE (vol. IV, pag. 770 e seg.); e circa all'esaurimento per via della circolazione regolare dei liquidi, fu discorso in CONCENTRAZIONE METODICA (vol. IV, pag. 898).

Digitized by

ESCARE DEL VAIUOLO (*chim. gen.*). — Lassaigne ne fece l'analisi, e vi trovò:

Albumina coagulata . . .	60	à 70
» non coagulata . .	15	14
Grasso	2	10
Estratto di carne	18	11
Sali *.	2	05.

ESCAROTICI (*farm.*). — Medicamenti la cui azione consiste nel distruggere i tessuti organici per mezzo di azioni chimiche. Sono usati per distruggere le escrescenze, i condilomi, i polipi, le granulazioni, il viro della rabbia, i veleni, ecc.; per formare ulceri artificiali, per aprire ascessi e modificare la superficie delle piaghe, distruggere i calli e le verruche.

Sono escarotici gagliardi l'acido nitrico, il cloridrico, il fosforico, il solforico e l'acetico concentrato; l'ammoniaca, gli alcali fissi, il bromo, l'iodio e il fosforo; parecchi sali, tra cui l'allume calcinato, i nitrati d'argento, di mercurio e di piombo, i cloruri d'antimonio, di mercurio, d'oro e di zinco, l'acetato e il solfato di rame.

ESCHERITE (*chim. miner.*). — Varietà di epidoto del San Gottardo, analizzata da Escher:

Silice	38,08
Allumina	27,74
Perossido di ferro	8,26
Calce	23,53
Acqua	2,04

ESCHHOLZIA CALIFORNICA (*chim. gen.*). — Pianta papaveracea, la quale fu analizzata da Walz, che ne estrasse una materia colorante, dell'acido nitrico, dell'acido malico, un acido particolare, e tre alcaloidi, il primo dei quali si crede identico colla cheleritrina ed il secondo colla chelidonina.

Per ottenere il primo si esaurisce la radice secca con un misto di acido acetico e di acqua, si svapora finchè il residuo abbia un volume quadruplo di quello della radice adoperata, si precipita con ammoniaca, si lava il precipitato e si secca a blando calore, poi si tratta più volte con etere. Si fa passare nel liquido etereo una corrente di gas cloridrico finchè si produca un colore rosso intenso; si getta su feltro il precipitato rosso e si lava con etere; si ripiglia con acqua che scioglie il cloridrato dell'alcaloido, e si satura il liquido con ammoniaca, che ne precipita l'alcaloido libero. Questo si ridiscioglie nell'etere, si riprecipita con acido cloridrico, si ricupera in libertà col mezzo dell'ammoniaca e si lava con acqua, che deve rimanere incolora ed insipida. Se l'acqua passasse colorata, si replica il trattamento di purificazione. Questo alcaloido ha l'aspetto di una polvere di un bianco-grigio violaceo; si combina cogli acidi formando dei sali cristallizzabili di un rosso intenso.

Il secondo alcaloido si ottiene dalla pianta coll'acido acetico e l'acqua, come il precedente, e si precipita con ammoniaca. Si lava con acqua ammoniacale, finchè questa passi scolorita, si fa seccare, si scioglie nell'etere, si ricupera l'etere per distillazione, si scioglie il residuo nell'acido acetico e si precipita con ammoniaca, in cui si fa digerire il precipitato. Si lava, si ridiscioglie in un acido, si scolora con carbone animale, si feltra e si precipita di nuovo.

È una polvere bianca, insipida, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, e che forma sali incolori di sapore sommamente amaro ed acre.

Il terzo alcaloido è contenuto nei liquidi d'onde si estrassero i due precedenti. Si uniscono insieme anche colle acque di lavacro, si neutralizzano coll'acido acetico e si precipita l'alcaloido col mezzo dell'acido tannico. Si secca il precipitato, si scioglie nell'alcole di 84° e si digerisce con idrato di calce la soluzione alcolica. Si decanta la soluzione, si fa digerire l'idrato di calce con altro alcole, si uniscono i liquidi alcolici, si trattano con corrente d'acido carbonico e si feltrano. Si ricupera l'alcole per distillazione, il residuo della quale si esaurisce con acqua bollente; si evapora a secco la soluzione acquosa e si ripiglia con etere, che evaporando abbandona l'alcaloido cristallizzato. È incoloro; scaldato lievemente si agglutina, come la una resina, rimanendo solubile nell'acqua. La soluzione acquosa ha sapore amaro e nauseante. È precipitato in fiocchi bianch dall'ammoniaca. Si scioglie nell'acqua e nell'etere. Cogli acidi ingenera sali solubilissimi.

Quest'alcaloido e i suoi sali, trattati coll'acido solforico, producono un coloramento violaceo intensissimo.

ESCIGENINA, $C^{12}H^{20}O^{2}$ (*chim. gen.*). — L'acido escinico sciolto nell'alcole, aggiuntovi acido cloridrico e bollito fino alla formazione di uno sdoppiamento finale, dà origine all'escigenina, la quale è precipitata in fiocchi bianchi, col mezzo dell'acqua della soluzione acida.

Purificata e seccata, ha l'aspetto di una polvere bianca, solubile nell'acido solforico, e che, aggiungendovi zucchero, dà un coloramento rosso, come fanno gli acidi della bile.

Rochleder, che la ottenne come abbiamo detto, suppone che si riscontri o libera od in combinazione in altre piante, e crede che la ciclamina e digitaliretina siano composti di escigenina.

Stando al medesimo, sarebbe un alcole diatomico, omologo dell'esciglicole, corpo fino ad ora sconosciuto.

ESCIGLICOLICO ACIDO, $C^{7}H^{8}O^{3}$ (*chim. gen.*). — Fu ottenuto da Hlasiwetz per l'azione dell'idrogeno nascente sulla quercitina.

ESCINICO ACIDO, $C^{48}H^{80}O^{23}$ (*chim. gen.*). — L'angirescina e l'afrodescina (vedi vol. II, p. 713) danno nascimento a quest'acido; l'una e l'altra quando sono sdoppiate dagli alcali.

Digitized by Google

Precipitato dalle soluzioni de' suoi sali ha l'aspetto di una massa gelatinosa, che si rende in polvere nel disseccare. Bollito con una quantità di alcole, insufficiente per discioglierlo, diviene parzialmente cristallino senza mutare composizione. Perde acqua seccandolo a 100°.

Escinato di potassa. — Cristallizzabile, e contiene 1 atomo di potassio.

Escinato di barita. — Contiene 1 at. di bario.

Escinato di piombo. — È un sale basico.

ESCINICO (CAPSUL-) ACIDO (*chim. gen.*). — Il guscio dei frutti maturi del castagno d'India contiene l'acido esculotannico $C^{13}H^{12}O^{6}$, più un acido cristallizzabile che Rochleder denominò *acido capsul-escinico*, contenente 2 atomi di ossigeno di più, e perciò avente per formola $C^{13}H^{12}O^{8}$.

Facendo la decozione alcolica (con alcole di 50° centesimali) dei detti gusci, e precipitando con acetato di piombo, se ne ha una posatura voluminosa, che si tratta con acido solfidrico. Nel liquido rimane l'*acido esculotannico* con una combinazione pectica, della formola $C^{38}H^{44}O^{34}$.

Nella parte indisciolta insieme col solfuro piombico vi è l'acido capsulescinico, insieme con una combinazione di escigenina $C^{14}H^{30}O^{7}$, che si hanno sciolti col mezzo dell'alcole. La combinazione $C^{14}H^{30}O^{7}$, avente la proprietà e la composizione della telescina, si sdoppia in zucchero ed in escigenina (Rochleder).

ESCIOSSALICO ACIDO, $C^{7}H^{6}O^{4}$ (*chim. gen.*). — Piglia nascimento dall'azione della potassa sull'esculetina.

ESCORCEINA od **ESORCEINA**, $C^{9}H^{7}AzO^{5}$ (*chim. gen.*). — Scoperta da Rochleder. La paraesculetina esposta in atmosfera di gas ammoniaco passa immediatamente al rosso, indi al viola, ed in ultimo all'azzurro; perdendo l'eccedenza dell'ammoniaca col mezzo dell'acido solforico ritorna al rosso.

Fornisce col sale di piombo un composto rosso di rame che contiene

$$3(C^{9}H^{7}AzO^{5},{}^{1}/_{2}H^{2}O) + 5\overset{\cdot\cdot}{P}bO.$$

L'escorcina esposta al gas ammoniaco umido dà pure nascimento ad escorceina.

ESCORCINA od **ESORCINA**, $C^{9}H^{6}O^{4}$ (*chim. gen.*). — Quando si fa agire l'amalgama di sodio sull'esculetina in atmosfera di acido carbonico, se ne ha una soluzione che si tinge di rosso all'aria; coloramento che è impedito dall'acido solforico. Se pertanto l'esculetina fu sciolta in acqua acidulata col detto acido, e si aggiunge l'amalgama di sodio, si ottiene la formazione di una polvere bianca, amorfa, che si può estrarre col mezzo dell'etere nel quale è solubile, non si scioglie nell'acqua e neppure negli acidi diluiti. Rochleder le diede il nome di *escorcina* od *esorcina*. Sciolta nell'acqua, fornisce col nitrato di piombo un precipitato giallo che arrossa all'aria; col sottoacetato di piombo ingenera un precipitato bianco. Il precipitato prodotto dal sottoacetato contiene il composto $C^{9}H^{6}O^{4}$, solubile in verde negli alcali, e che arrossa facilmente all'aria (*vedi* ESCULETINA).

ESCREMENTI (*chim. gen.*). — Gli escrementi o materie fecali contengono tutte quelle parti degli alimenti che non furono modificate dalla digestione, le parti digerite ma non assimilate, e infine i prodotti di secrezione e di escrezione forniti dalle glandule.

Robin ne fece l'esame microscopico e vi riconobbe:

1° Fiocchi di muco che talvolta sono associati a filamenti.

2° Un numero considerevole di piccole granulazioni dotate del moto browniano, parte delle quali grigie, azotate e solubili nell'acido acetico, altre di colore giallognolo che rifrangono la luce come fanno i corpi grassi, ed altre ancora talvolta abbondantissime, di forme irregolari, meno piccole delle precedenti e la cui natura non potè essere determinata.

3° Goccioline di materia adiposa, ed aghetti aciculari di stearina.

4° Le materie coloranti della bile, che si possono rendere palesi col mezzo dell'acido nitrico, e che spesse volte sono modificate a modo di granellini, abbondantissime quando le feci hanno una tinta cupa e quasi nera.

5° Fasci di fibre muscolari, fibre elastiche, frammenti di tessuto lamellare e membrane gialle ed elastiche.

6° Le cellule vegetali che derivano dagli alimenti.

7° Cellule e nucleoli d'epitelio, leucociti, rari nelle feci normali e frequenti nelle deiezioni diarreiche.

8° Animalculi in abbondanza, che derivano specialmente dall'intestino retto e dall'intestino crasso.

Nel bambino, durante la vita uterina e prima che perciò si nutrisca con alimenti portigli dalla bocca, si riscontrano materie fecali nel canale intestinale, cui diedesi il nome di *meconio*. È una materia molle, di colore bruno nerastro, di odore e di sapore dolcigno e spiacevole. Osservato col microscopio, vi si scorgono:

1° Laminette di epitelio.

2° Globetti schiacciati che somigliano a corpuscoli sanguigni decolorati.

3° Altre laminette copiosissime aventi l'aspetto di colesterina cristallizzata.

4° Una materia albuminoide che possiede la proprietà della caseina.

Per l'adulto il peso delle materie fecali varia da 150 a 200 gr. per un'intera giornata, peso il quale corrisponde al decimo del totale degli alimenti solidi e liquidi, al settimo od all'ottavo dei pesi degli alimenti solidi considerati da soli.

Stando alle esperienze di Wehsarg, un adulto manda fuori 131 gr. di materie fecali in ventiquattro ore, contenenti 26,7 per 100 di materie solide, e queste si compongono:

Digitized by Google

1° Dei residui insolubili degli alimenti non digesti con sali insolubili e silice;

2° Di materie solubili nell'acqua e nei solventi neutri, che contengono acido lattico, acido acetico, acido butirrico, zucchero, taurina, prodotti di alterazione degli acidi e dei pigmenti biliari, sostanze grasse, escretina, fosfati, cloruri e solfati.

Il peso specifico delle materie fecali è minore di quello dell'acqua. Variano di colore col variare degli alimenti, essendo più cupe quando il nutrimento è di carne e più chiare con alimento latteo e vegetale. Hanno un odore sgradevole, speciale, derivante da un composto volatile, che si crede derivato da uno dei principii della bile; se ne ha uno somigliante quando si scalda un albuminato con un alcali. Hanno reazione neutra, talvolta alcalina e raramente acida nello stato sano. Sono solubili in parte nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, e trattandole colla prima forniscono un precipitato copioso in cui si riscontrano fosfato di calce e di magnesia e solfato di calce.

Furono trovate in esse due sostanze particolari, l'escretina scoperta da Marcet e la stercolina da Boudet (*vedi* ESCRETINA e STERCOLINA).

Abbiamo detto che mutando alimento muta eziandio il loro colore, ma vi è pure un cangiamento nella loro composizione. Bischoff e Woit, nutrendo un cane robusto con 300 a 2500 gr. di carne, ottennero da 27 a 40 gr. di materie fecali per ogni giorno; poi nutrendolo con 857 gr. di pane contenente 460 gr. di materia secca e 397 gr. di acqua, ne ebbero 377 gr. di materie fecali formate da 76 gr. di residuo solido e 301 gr. d'acqua.

Nella tavola seguente si hanno i risultati delle analisi che eseguirono sulle feci dell'uno e dell'altro genere di alimento.

	Carne. Composizione elementare	Feci derivanti dal nutrimento di carne	Pane. Composizione elementare	Feci derivanti dal nutrimento di pane
Carbonio . . .	51,95	43,49	45,41	47,39
Idrogeno. . . .	7,18	6,47	6,45	6,59
Azoto	14,11	6,50	2,39	2,92
Ossigeno . . .	21,37	13,58	41,63	36,08
Sali	5,39	30,01	4,12	7,02

Il rapporto fra gli alimenti e le materie fecali non differisce allorquando unitamente alla carne si aggiunge del grasso, dell'amido e dello zucchero.

Gli escrementi umani e quelli di diversi animali furono analizzati da parecchi chimici, e noi riporteremo le analisi più importanti, premettendo il modo con cui si eseguisce il processo analitico.

Si prendono le feci umane, si distemprano dapprima nell'acqua e si passa per pannolino il liquido acquoso. È torbido, ma col tempo schiarisce a poco a poco, onde a termine di alcuni giorni si può feltrare per carta. Il liquido chiaro diventa fosco grandemente stando all'aria, ed evaporando spontaneamente si copre di una effiorescenza di fosfato ammonico magnesico, il quale è ingenerato dall'ammoniaca che si forma per la decomposizione delle materie azotate, e dal fosfato magnesico che si trova sciolto nelle materie fecali. Ma non devesi lasciare il liquido ad evaporazione spontanea, sibbene dopo feltrato si evapora a consistenza di sciloppo e si mesce il residuo con alcole ed un poco di acqua distillata. Si tratta il residuo con acido solforico, d'onde si depone una materia bruna coerente, la quale consta in modo particolare dei principii derivanti dalla bile. Le materie albuminose ed i lattati alcalini rimangono in istato insolubile, e il liquido torbido, feltrato per pannolino, depone del muco. Ciò che rimane sul pannolino si compone di residui di alimenti, di particelle legnose, ecc.

Le materie fecali contengono inoltre una combinazione insolubile dei principii biliari colle secrezioni del tubo intestinale, combinazione la quale può essere distrutta dalla calce.

Fleitman trovò nelle ceneri degli escrementi 30,58 di sali solubili. Stando a Berzelius, le feci umane conterrebbero meno calce e più magnesia degli alimenti, e stando al Wehsare, vi si riscontrerebbero soltanto traccie di fosfato di calce e una quantità notevole di fosfato di magnesia. Porter, per lo contrario, ammette che la proporzione della calce superi quella della magnesia. Nelle feci dell'uomo in salute la quantità dei sali solubili nella parte solida è molto minore che nell'orina, e diventa considerevole soltanto allorchè è infermo per diarrea, colera ed altre malattie intestinali. Le materie solide delle feci nella parte solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere contengono in proporzioni non costanti materie albuminose, acidi grassi volatili, tra cui gli acidi butirrico ed acetico, acido lattico, zucchero, taurina, prodotti resinosi derivati dalla decomposizione della bile, tra cui acido coloidico e dislisina, la materia colorante della bile inalterata, materie grasse talvolta in quantità notevoli ed in masse somiglianti alla margarina, escretina ed acido escretolico, una tenue quantità di sali solubili, e particolarmente fosfati alcalini con traccie di solfati e di cloruri; i sali potassici vi sono più abbondanti che i sodici e nella proporzione di 20 ad 1. Raramente vi è bile indecomposta, nè ciò avviene se non quando le materie alimentari passano rapidamente negl'intestini, come nella diarrea, nella tubercolosi, o quando la secrezione della bile è provocata

notevolmente, come avviene per opera del calomelano.

La parte degli escrementi insolubili nell'acqua, nell'alcole e nell'etere contiene rimasugli degli alimenti, materie terrose, fosfato ferrico e talvolta ossalato di calce, allorquando gli alimenti contengono dell'acido ossalico.

Marcet, che studiò la costituzione degli escrementi dell'uomo e di alcuni animali, li analizzò come segue: prese feci sane e le esaurì compiutamente coll'alcole bollente; il residuo rimastone risultò compiutamente insolubile nell'etere; e trattate con acqua bollente non diedero in soluzione che fosfato ammonico magnesico. Il liquido alcolico chiarificato depose dopo lungo tempo un precipitato, nel quale riscontrò una sostanza particolare granulosa, di colore olivo, e che era l'acido escretolico, fusibile tra 25 e 26° e di natura grassa. Decantata la soluzione alcolica dal precipitato e mista con latte di calce, n'ebbe un deposito bruno che fece seccare e ripigliò con etere, il quale depose una sostanza cristallizzabile, l'escretina, la quale sarebbe in istato libero nelle dette feci. Il precipitato calcico da cui fu tolta l'escretina col mezzo dell'etere fornì acido margarico, mediante l'azione dell'acido cloridrico, ed inoltre una materia colorante somiglievole a quella del sangue, e che Harley trovò anche nell'orina. L'acido margarico sembra derivare dall'alimento vegetale.

Nelle feci di persona ammalata, in cui il fluire della bile era stato impedito nell'intestino dalla pressione del pancreas allargato e disorganizzato, Marcet trovò stearato acido di soda insieme con una quantità considerevole di acidi grassi liberi.

Negli escrementi degli animali carnivori non fu riscontrata l'escretina, ma in ricambio una sostanza che le somiglia, insieme con acido butirrico.

Gli escrementi tanto dell'uomo quanto degli animali furono analizzati da Berzelius, Vogel, Wehsarg, Rogers, Popp, Simon, Liebig, ecc. Noi riporteremo le analisi principali, desunte dai varii autori.

Analisi degli escrementi nel bambino prima della nascita (Simon).

Colesterina	16,00
Materia estrattiva ed acido bilifelinico	14,00
Caseina	34,00
Acido bilifelinico e bilina	6,00
Biliverdina con acido bilifelinico	4,00
Epitelio, muco ed albumina	26,00
	100,00

Analisi di escrementi di un bambino di 6 giorni, nutrito col latte della propria madre.

Materia grassa	52,00
Materia colorante della bile e grasso	16,00
Albumina o caseina coagulata	18,00
Perdita ed acqua	14,00
	100,00

Gli escrementi alla detta età sono di colore giallo, di consistenza pultacea ed hanno l'odore ed il sapore del latte inacidito. Non vi si scorgono nè residui di epitelio, nè colesterina, ma molti globuli di materia grassa.

Analisi degli escrementi di persona adulta (Berzelius).

Acqua	75,3
Bile	0,9
Albumina	0,9
Materie estrattive particolari	2,7
Sali	1,2
Residui insolubili degli alimenti digeriti	7,0
Materie insolubili aggiunte nel canale intestinale, muco, resina biliare, grasso animale speciale	12,0
	100,0

Altra analisi (Vogel).

Acqua	73,3
Bile	0,9
Albumina	0,9
Materia estrattiva particolare	2,7
Sali	1,2
Sostanze insolubili	7,0
Principio bilioso / Principio speciale animale	14,0
	100,0

Altra analisi (Wehsarg).

Acqua	733,00
Corpi grassi	267,00
Estratto acquoso	53,40
Estratto alcolico	41,65
Residuo etereo	30,70
Residuo alimentare insolubile	83,00
Fosfati terrosi	10,95

Analisi degli escrementi del cane (Wolf).

Materie organiche	44,152
Calce	43,049
Magnesia	0,087
Potassa	0,302
Soda	0,438
Silice	0,001
Acido fosforico	3,446
Acido carbonico	7,464
Cloro	0,037
Ferro	0,008
	98,984

Digitized by Google

Analisi degli escrementi del cavallo (Ziel).

Acqua	69,0
Residui di alimenti	20,2
Amido verde	6,3
Picromele con sali	2,0
Materie biliari con estrattivo	1,7
Perdita	0,8
	100,0

Altra analisi dello stesso.

Acqua	67,0
Residui di alimenti	14,0
Amido verde	12,8
Picromele con sali	3,4
Materie biliari con estrattivo	1,9
Perdita	0,9
	100,0

Altra analisi degli escrementi del cavallo (Macaire e Marcet).

	In istato secco	In istato umido
Carbonio	38,6	9,19
Idrogeno	5,0	1,20
Ossigeno	36,4	8,66
Azoto	2,7	0,65
Sali e materie porose	17,3	4,13
Acqua	»	76,17
	100,0	100,00

Analisi degli escrementi della vacca (Liebig).

Azoto	0,506
Carbonio	6,204
Idrogeno	0,824
Ossigeno	4,818
Ceneri	1,748
Acqua	85,900
	100,000

Analisi degli escrementi della vacca fatte da Zierl, Penot, Morin, Einhof.

Acqua	61,90	70,00	63,58	75,00
Fibra vegetale	15,60	24,08	26,93	14,10
Amido verde con albumina e muco	»	»	»	8,30
Materia biliare e sali	2,40	»	»	»
Bile	»	1,60	»	»
Materia amara	»	»	0,74	»
Resina biliare con picromele	»	»	0,93	»
Materia biliare con albumina	»	1,60	»	»
Resina biliare con grasso biliare	»	1,52	»	»
Picromele e sali	»	»	»	1,11
Materia biliare con estrattivo	»	»	»	1,09
Albumina	»	0,40	0,63	»
Sali e materie terrose	»	»	1,45	»
Sabbia	1,10	»	»	»
		99,20	94,26	99,60

Analisi degli escrementi del maiale, della vacca, della pecora e del cavallo (Rogers).

Acqua	771,3	825,5	564,7	772,5
Materie solide	228,7	175,5	435,3	227,5
	1000,0	1001,0	1000,0	1000,0
Sali (per 100)	85,0	26,7	58,7	30,4

Woelkel analizzò gli escrementi dell'aquila, e per la composizione si riconobbe somigliante al guano. Ne avrebbe estratto 45 per 100 di acido urico combinato coll'ammoniaca.

Analisi degli escrementi della gallina e del gallo (Sacc).

Carbonio	21,999
Idrogeno	2,937
Azoto	1,900
Ossigeno	20,074
Ceneri	58,090
	100,000

Analisi degli escrementi del boa constrictor (Proust).

Muco e materia colorante	2,94
Acido urico	90,16
Ammoniaca	1,70
Potassa	3,45
Solfato di potassa	0,95
Fosfato di calce, Carbonato di calce, Carbonato di magnesia	0,80
Cloruro di sodio	traccie
	100,00

Digitized by Google

Analisi degli escrementi del serpente a sonagli (Simon).

Acido urico libero	56,4
Materie estrattive	
Materie grasse in piccola quantità	
Urato d'ammoniaca	31,1
» di soda	9,8
» di calce	1,4
Fosfato di calce	1,3
Cloruro di sodio	traccie
	100,0

Negli escrementi del *coccodrillo* fu trovata colesterina, ma non acido urico, ed in quelli degli *insetti* insieme coi residui dei tessuti animali o vegetali del cibo inghiottito, si riscontrano i componenti dell'urina, perchè non sono provveduti di organo speciale orinario.

Escrementi di pipistrelli.

Popp analizzò gli escrementi di questi animali, che raccolse in una caverna, nell'Egitto. Erano in masse stalattitiche, di struttura cristallina, solubili in totale nell'acqua e parzialmente nell'alcole; la soluzione acquosa è acida, ma in breve diventa alcalina. Dall'esame fatto dei principii immediati risultarono:

Acido urico	1,25
Urea	77,80
Creatina	2,55
Fosfato di soda	13,43
Acqua che si sperde a 100°	3,66
Parte insolubile nell'acqua	0,575
	99,285

Negli escrementi di molti *insetti*, appartenenti a classi svariatissime, Davy trovò l'acido litico; in quelli dei *ragni* non ve ne riscontrò, ma in ricambio n'estrasse una sostanza avente tutti i caratteri dell'acido xantico.

Analisi degli escrementi del dauphinus globiceps (Lassaigne e Chevallier).

Alcali volatile libero e combinato.
Materia perlacea analoga all'ambreina.
Olio di pesce.
Osmazoma.
Gelatina.
Cloruro di sodio e di magnesio.
Solfati (tracce).
Carbonato e fosfato di calce.

Furono pure analizzate le ceneri che rimangono dalla calcinazione delle feci dei diversi animali.

Analisi delle ceneri degli escrementi umani in confronto di quelle degli alimenti.

	Ceneri degli alimenti	Ceneri degli escrementi
Potassa	39,75	28,69
Soda	3,69	5,53
Calce	2,41	12,48
Magnesia	7,42	6,69
Ossido di ferro	0,79	0,97
Acido fosforico	42,52	35,62
Acido solforico	1,86	9,05
Acido carbonico	1,12	1,97
Silice	0,44	0,00
	100,00	100,00

Ceneri degli escrementi della vacca.

Fosfato di calce	10,9
» di magnesia	10,0
» di ferro	8,5
Calce	1,5
Solfato di calce	3,1
Cloruro di potassio, rame	traccie
Silice	64,7
Perdita	1,3
	100,0

Ceneri degli escrementi del cane.

Calce	43,049
Magnesia	0,087
Potassa	0,302
Soda	0,438
Silice	0,001
Acido fosforico	3,446
Acido carbonico	7,464
Cloro	0,037
Ferro e perdita	0,008

Liebig fornì i seguenti dati sulle ceneri degli escrementi del cavallo e della vacca; Vauquelin ne somministrò altri sulle ceneri degli escrementi di gallina, e Vohl sulle ceneri degli escrementi del cane. Riportiamo i dati delle analisi mentovate.

Ceneri degli escrementi del cavallo.

Fosfato di calce	5,00
Carbonato di calce	18,75
Fosfato di magnesia	36,25
Silice	40,00
	100,00

Ceneri degli escrementi di gallina.

Fosfato di calce	2,000	1,666
Carbonato di calce	0,185	0,265
Sabbia e pietruzze	2,335	2,991

Digitized by Google

Rogers fece l'analisi delle ceneri degli escrementi, di diversi animali, che riportiamo nel quadro seguente:

	Vacca	Maiale	Montone	Cavallo
Silice	62,54	13,19	50,11	62,40
Potassa	2,91	3,60	6,32	11,30
Soda	0,98	3,44	3,28	1,98
Cloruro di sodio	0,23	0,89	0,14	0,03
Fosfato di perossido di ferro	8,93	10,55	3,98	2,73
Calce	5,71	2,03	18,15	4,63
Magnesia	11,47	2,24	5,45	3,84
Acido fosforico	4,76	0,41	7,52	8,93
Acido solforico	1,77	0,90	2,69	1,83
Acido carbonico	»	0,69	»	»
Sabbia	»	61,37	»	»
Carbonato di manganese	»	»	traccie	»
Sali	»	»	»	12,13

Porter e Fleitman istituirono per ciascuno quella delle ceneri delle feci umane e ne ottennero:

	Porter	Fleitman
Cloruro di sodio	4,33	0,58
» di potassio	»	0,07
Potassa	6,10	18,49
Soda	5,07	0,75
Calce	26,46	21,36
Magnesia	10,54	10,67
Ossido di ferro	2,50	2,09
Acido fosforico	36,03	30,98
Acido solforico	3,13	1,13
Acido carbonico	5,07	1,00
Acido silicico	»	1,44
Sabbia	»	7,39

ESCREMENTI (*agron.*). *Vedi* FECI UMANE.

ESCRETINA (*chim. gen.*). — Sostanza particolare che Marcet ritrasse soltanto dalle feci dell'uomo. Negli escrementi degli animali, tigre, leopardo, cane, coccodrillo, boa, cavallo, montone, cinghiale, elefante, scimmia, polli, non fu trovata.

Per ottenerla si esaurisce coll'alcole bollente la parte solida degli escrementi umani; si lascia in quiete per dodici ore il liquido alcolico; si feltra e si mesce il feltrato con una piccola quantità di latte di calce denso e puro.

Trascorse alcune ore, si forma un lieve deposito; si feltra; si lava più volte il residuo sul feltro con acqua e si secca in bagno maria, poi si stacca dal feltro, s'introduce in bottiglia, vi si sopraversa una mescolanza di alcole e di etere e si feltra. Il liquido, lasciato in luogo fresco, depone a lungo andare cristalli di escretina, i quali devono essere purificati facendoli ridisciogliere nell'alcole bollente, e decolorandoli col carbone animale.

Sostanza cristallizzabile, fusibile tra 92 e 96°: nel raffreddare ha l'apparenza di una massa resinosa non cristallina. È inalterabile all'aria, insolubile nell'acqua calda e nella fredda: stemperata nell'acqua bollente vi si agglomera pigliando l'aspetto di una materia resinosa e giallognola, galleggiante.

Si scioglie con fatica nell'alcole freddo, mentre è solubilissima nell'alcole caldo e nell'etere, freddo e caldo. Marcet non potè determinare con sicurezza se abbia reazione lievemente alcalina o neutra, per quanto la purificasse col carbone animale e ne facesse soluzione satura nell'alcole e nell'etere. Scaldandola su lastrina di platino si fonde, svolge un odore aromatico speciale e lascia una materia bruna che scompare affatto protraendo la calcinazione.

Sperimentata cogli acidi solforico e cloridrico diluiti e colle soluzioni bollenti di potassa e di soda non si altera. Coll'acido nitrico reagisce con isviluppo di vapori nitrosi. Non è igroscopica e non si decompone all'aria.

L'analisi condusse alla formola $C^{34}H^{156}SO^{2}$. Differisce dalla colesterina pel punto di fusione di molto inferiore e perchè contiene solfo; come pure differisce dalla stearina e dalla margarina pel punto di fusione più elevato e pel solfo. Negli escrementi umani si riscontra in istato libero, e non pare vi si scomponga tanto facilmente, dacchè fu riscontrata in escrementi deposti da lungo tempo.

ESCRETOLICO ACIDO (*chim. gen.*). — Acido grasso che Marcet estrasse dagli escrementi umani trattandoli coll'alcole.

Ha odore di merda; si fonde tra 20 e 25°; scaldato su laminette di platino, spande odore simile a quello che dà l'escretina nell'abbruciare, e arde di fiamma splendente. È insolubile nell'acqua, solubile nell'etere, poco solubile nell'alcole freddo e facilmente nel caldo. In soluzione manifesta reazione acida ben discernibile.

ESCREZIONI DELLE PIANTE (*chim. gen.*). — De Candolle il vecchio manifestò l'opinione che le ra-

Digitized by Google

dici delle piante fungessero l'ufficio (oltre a quello di assorbire gli umori del terreno) di espellere le materie che rimarrebbero superflue ai bisogni dell'organismo vegetale, e da ciò dedusse che l'avvicendamento nella cultura tornasse indispensabile, perchè le escrezioni di una data pianta nuocerebbero alla medesima qualora vi fosse rinnovata, come allorchè nello stesso campo si risemina il vegetale dell'anno precedente. Tali escrezioni però, si nocive per questo lato, non lo sarebbero più per le piante differenti, anzi loro gioverebbe come sostanza nutritizia. Oramai sappiamo per questo riguardo quale sia la vera ragione per cui gli avvicendamenti tornano indispensabili (*vedi* AVVICENDAMENTI).

Nondimeno crediamo utile di riferire che il Macaire, affine di chiarire l'argomento, fece crescere varie piante nell'acqua, e ciascuna separatamente, e n'ebbe in soluzione materie speciali per ogni pianta. Tale maniera sperimentale non poteva dirsi concludente, dacchè per endosmosi l'acqua deve ricevere una qualche parte dei sughi circolanti, e poi altro è che vegetino nella terra, altro nell'acqua.

Braconnot rifece le prove in maniera più conveniente, facendo vegetare piante di specie differenti in una terra di composizione conosciuta, ciascuna in vaso a parte, e non foracchiato. Esaminando poscia la terra di ogni vaso, non potè scoprirvi veruna escrezione vegetale, e ne concluse essere erronea l'ipotesi del De Candolle, e non accettabili le osservazioni del Macaire.

ESCULETINA (*chim. gen.*). — Prodotto di sdoppiamento dell'esculina, scoperto da Rochleder e Schwarz (1853) e studiato poi da Zwenger (1854), Rochleder (1867-68) e Schiff (1871). Si forma nel riscaldamento dell'esculina coll'emulsina a 30°, o cogli acidi solforico o cloridrico allungati alla temperatura di 70 a 100°, secondo l'equazione

$$\underbrace{C^{15}H^{16}O^{9}}_{\text{esculina}} + H^{2}O = \underbrace{C^{6}H^{12}O^{6}}_{\text{glicosio}} + \underbrace{C^{9}H^{6}O^{4}}_{\text{esculetina.}}$$

Per ottenere un'esculetina bianca e libera di prodotti di decomposizione del glicosio, si adopera, secondo Schiff, non più che cinque grammi per volta di esculina, i quali si sciolgono sempre agitando in 25 a 30 grammi di acido cloridrico della densità di 1,085 alla temperatura di 70-80°. La soluzione è compiuta dopo pochi minuti. Se in allora si mantiene la soluzione leggermente giallastra tra 60 e 70°, avviene che dopo due o tre minuti principia la cristallizzazione, ed in pochi secondi tutto si rapprende in una massa cristallina bianca di esculetina quasi pura. Più porzioni trasformate in questo modo si raccolgono poi sopra un filtro, si lavano con poca acqua fredda, e si asciugano tra doppii di carta sugante. Le acque madri ritengono 1 per 100 all'incirca di esculetina. In questo modo Schiff ricavò dall'esculina cristallizzata 47 per 100 di esculetina a 100°, e nei liquidi si determinò il glicosio col saccarimetro a 47,3 per 100, valori i quali conducono alla formola data più in alto per lo sdoppiamento.

L'esculetina cristallizzata pare esser $C^{9}H^{6}O^{4}+H^{2}O$, ma essa perde l'acqua parzialmente già alla temperatura ordinaria e diviene anidra anche al dissotto di 100°, e già alla temperatura ordinaria sopra l'acido solforico.

Si presenta in forma di aghi bianchi setacei, che fondono verso 280°. Al raffreddamento la massa fusa si rapprende in cristalli intrecciati. È senza odore, di sapore amaro, e neutra alla carta reattiva. Al di sopra della temperatura di fusione si volatilizza in piccola parte, ma il resto si decompone completamente. Anche gli acidi solforico e nitrico, se non sono molto allungati, la decompongono; coll'acido nitrico si forma dell'acido ossalico. Dall'acido cloridrico, anche concentrato, cristallizza senza alterarsi.

L'esculetina si scioglie nell'acqua e nell'alcole, poco a freddo, ma più a caldo; nell'etere essa è quasi insolubile. La soluzione acquosa mostra una fluorescenza azzurra, specialmente se la soluzione è leggermente alcalina. L'esculetina si scioglie anche molto più facilmente negli alcali allungati. Queste soluzioni hanno colore giallo, e l'esculetina si precipita inalterata, se dopo poco tempo si neutralizza con un acido. Dopo più lungo tempo, e col riscaldamento, l'esculetina si ossida.

Colla barite Rochleder riusciva a preparare il sale baritico di un *acido esculetinico*, $C^{9}H^{12}O^{7}$. Pare anche combinarsi coll'ammoniaca; una soluzione satura nell'ammoniaca calda deposita, al raffreddamento, delle scaglietto gialle, le quali al contatto dell'aria perdono l'ammoniaca completamente. La soluzione alcalina dell'esculetina riduce le soluzioni dei sali di rame, d'argento e di mercurio.

La soluzione acquosa dell'esculetina si colora in verde col percloruro di ferro senza dare un precipitato. Gli acidi distruggono la colorazione.

Una soluzione alcolica di esculetina dà con una soluzione alcolica di acetato piombico un precipitato giallo di un composto $C^{9}H^{4}PbO^{4}$ (Rochleder, Zwenger).

L'azione del percloruro d'antimonio produce una sostanza clorurata cristallina, non analizzata (Rochleder).

Mediante l'azione del cloruro d'acetile o dell'anidride acetica, tre acetili possono essere introdotti nell'esculetina (Nachbaur, 1864, Schiff, 1871). Dopo l'azione si distilla una parte del liquido e si precipita poi coll'acqua.

Il precipitato cristallino viene purificato dall'alcole bollente. In tal modo si ottengono lunghi aghi setacei di

Google

Triacetesculetina, $C^9H^3(C^2H^3O)^3O^4$, poco solubile nell'acqua. Non dà più precipitato coll'acetato di piombo, nè colorazione col percloruro di ferro.

L'esculetina anidra si scioglie lentamente nell'anilina bollente. Alla temperatura di 180° all'incirca e dopo ventiquattr'ore di azione, l'alcole precipita una anilide bruna, mentre che una piccola quantità di un'altra anilide può essere ottenuta dalla soluzione alcolica, versandola nell'acido cloridrico allungato. L'anilide poco solubile è

Anilesculetina,

$$C^{15}H^{11}AzO^3 = C^9H^5O^4 + C^6H^7Az - H^2O.$$

Quella più solubile nell'alcole rinchiude la

Dianilesculetina,

$$C^{21}H^{16}Az^2O^3 = C^9H^6O^4 + 2C^6H^7Az - 2H^2O.$$

Quest'ultima forma un cloroplatinato (Schiff).

Se la mescolanza di queste due anilidi viene scaldata per più giorni coll'anilina a 200°, allora si forma una piccola quantità di una terza anilide, solubile in una miscela di alcole e di etere con color rosso e fusibile verso 90°, mentrecchè la dianilesculetina può essere disseccata a 110° senza fondersi. Questo terzo derivato anilico è, secondo Schiff, la

Trianilesculetina,

$$C^{27}H^{21}Az^3O = C^9H^6O^4 + 3C^6H^7Az - 3H^2O.$$

Le anilidi ora citate, e specialmente l'ultima, si formano molto più facilmente con un'altra modificazione dell'esculetina, della quale ora dobbiamo dare qualche notizia. Rochleder ha scoperto e Schiff ha confermato che l'esculetina, sciogliendosi a caldo nella soluzione di un bisolfito alcalino, si trasforma in una modificazione isomerica, la *paraesculetina*, la quale mostra al più alto grado le proprietà riduttrici delle aldeidi.

L'esculetina si scioglie facilmente ed in grande quantità in una soluzione bollente di bisolfito sodico; l'alcole precipita da tale soluzione un composto cristallino bianco, $C^9H^6O^4,SNaHO^3 + {}^1/_2H^2O$. Questa combinazione non può essere decomposta cogli alcali, perchè essa si ossida subito sotto l'influenza di questi ultimi, facendo nascere delle sostanze rosse ed azzurre dotate di forte fluorescenza.

Paraesculetina. — Per prepararla si soprassatura la soluzione nel bisolfito sodico coll'acido solforico e si scalda per iscacciare tutto l'acido solforoso. Dopo questo si satura esattamente colla soda, si evapora a secchezza e si separa la paraesculetina dal solfato sodico mediante alcole a 60°. La paraesculetina è insolubile nell'etere, assai poco solubile nell'alcole forte, ma solubilissima nell'acqua. Evaporandosi la soluzione sopra l'acido solforico, si ottiene una massa indistintamente cristallizzata, della composizione $C^9H^6O^4 + 2^1/_2H^2O$ (Rochleder). La soluzione alcalina riduce la soluzione del tartrato ramico già a freddo e ne precipita del protossido, a caldo la riduzione procede fino al rame metallico. Dalle soluzioni d'argento precipita l'argento in forma di specchio metallico, subito a caldo, dopo qualche ora a freddo. Trasforma l'indaco azzurro in indaco bianco, l'iodato potassico in ioduro, ecc. Mentrecchè la paraesculetina cede molto più facilmente all'azione dell'anilina, *essa non dà più derivato acetico* sotto l'azione del cloruro d'acetile e dell'anidride acetica.

Le proprietà fin qui esposte dell'esculetina trovano un'espressione complessiva nelle formole

$$\underbrace{C^6H^2\begin{cases}CH\ O\\C.OH\\C\ OH\\OH.\end{cases}}_{\text{esculetina}} \qquad \underbrace{C^6H^2\begin{cases}CH.O\\CH.O\\CH.O\\OH.\end{cases}}_{\text{paraesculetina.}}$$

Sotto l'azione cioè dei reattivi, i quali agiscono sui gruppi aldeidici $C<{}^{O}_{H}$, ossia CH.O, i gruppi alcolici (C.OH) si trasformano nei primi, e questo ha luogo nell'azione dell'anilina e dei bisolfiti alcalini. Con questa formola si spiega anche la trasformazione dell'esculetina in acido protocatecucico e acido formico sotto l'azione ossidante della potassa concentrata e bollente:

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.OH\\C\ OH\\OH\end{cases} + 2H^2O + O^2 = C^6H^3\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\end{cases} + 2C\begin{cases}=O\\-OH\\-H.\end{cases}$$

La formola dell'esculetina piombica è

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.O\\C.O\\OH\end{cases}\Big\}Pb,$$

e quella della trianilesculetina $C^6H^2\begin{cases}CH\ Az.C^6H^5\\CH.Az.C^6H^5\\CH.Az.C^6H^5\\OH.\end{cases}$

L'idresculina (*vedi l'art.* Esculina) si sdoppia in un modo analogo all'esculina e dà glicosio e cristalli bianchi d'*idresculetina*,

$$C^{18}H^{14}O^8 = 2C^9H^6O^4 + H^2.$$

L'idresculetina rinchiude una molecola di acqua di cristallizzazione, che essa perde difficilmente. Si ossida facilmente in soluzione alcalina. Colla formola di costituzione

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH & HO\\C.OH & HO.C\\C.OH & HO.C\\CH^2.O & O.H^2C\end{matrix}\right\}C^6H^2$$

Digitized by Google

essa forma un composto, che sta all'esculetina come l'elicoidina di Piria all'elicina, o come la diarbutina di Schiff all'arbutina.

Rochleder potè riuscire ad aggiungere all'esculetina altri due atomi d'idrogeno, facendo agire l'amalgama di sodio sopra l'esculetina sospesa nell'acqua in un'atmosfera di acido carbonico. Saturandosi la soluzione con un acido, si separa una polvere bianca, insolubile nell'acqua o negli acidi allungati, ma solubile negli alcali. La soluzione alcalina di questa sostanza si ossida al contatto dell'aria colla stessa facilità come quella degli altri derivati dell'esculetina.

Colla formola $C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH\\C.OH\\C.OH\\CH^2.OH\end{matrix}\right.$ questa sostanza, l'*escorcina*, sta all'esculetina come la salicina alla elicina.

I corpi precedentemente descritti si ossidano anche facilmente sotto l'azione dell'ammoniaca, passando prima al rosso, poi al violetto ed all'azzurro. Di queste sostanze azotate Rochleder potè preparare una, la quale mostra una certa rassomiglianza colla orceina. Egli la chiamava perciò *escorceina* e dà la formola

$$C^9H^7Az_2O^5 = C^9H^6O^4 + AzH^3 + O^2 - H^2O.$$

Colla formola di costituzione

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\C.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$$

l'escorceina si ravvicina agli altri derivati della esculetina. L'idrogeno dell'esorceina può in parte essere sostituito dal piombo.

La nostra formula dell'esculetina permette di coordinare a questa sostanza alcuni altri corpi, che le stanno vicini tanto chimicamente quanto fisiologicamente. Nella scorza dell'ippocastano insieme all'esculetina si trova anche la *frassetina* $C^{10}H^8O^5$, e senza dubbio questi due corpi hanno tra loro una correlazione genetica. Essa può trovare un'espressione nelle formole

$$\underbrace{C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH\\C.OH\\C.OH\\CH.O\end{matrix}\right.}_{\text{esculetina}} \qquad \underbrace{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\C.OH\\C.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.}_{\text{frassetina.}}$$

La frassetina, secondo Rochleder, ha di fatti le proprietà di un acido, possiede reazione acida, e forma sali.

Dopo che Schiff aveva data la sua formola per l'esculetina, Hlasiwetz richiamava l'attenzione alla correlazione tra questo corpo e l'*umbelliferone*, per il quale egli propone la formola $C^6H^2\left\{\begin{matrix}CH.O\\CH.O\\C.OH\\H\end{matrix}\right.$. Possiamo citare ancora i fatti seguenti, i quali possono servire d'appoggio alla parentela tra queste sostanze.

Zwenger e Sommer scoprirono l'umbelliferone nella *daphne mezereum*, ove esso si trova insieme alla *dafnina*. Quest'ultima mostra molte reazioni analoghe a quelle dell'esculina, e si sdoppia cogli acidi in glicosio e *dafnetina*; la dafnetina da parte sua mostra molta rassomiglianza coll'esculetina. Ora Rochleder dimostrò che l'esculina e l'esculetina sono diffatti *isomerici* colla dafnina e la dafnetina. Se dunque non si può sconoscere una stretta correlazione genetica tra l'umbelliferone e la dafnetina, noi siamo condotti a considerare quest'ultima semplicemente come un prodotto d'ossidazione dell'umbelliferone:

$$\underbrace{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CH.O\\CH.O\\C.OH\\H\end{matrix}\right.}_{\text{umbelliferone}} \qquad \underbrace{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CH.O\\CH.O\\C.OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{dafnetina.}}$$

Già la reazione verde col percloruro di ferro, reazione che la dafnetina ha comune coll'esculetina, ci indica la presenza di un ossidrile fenico. Ma le formole qui sviluppate per

$$\underbrace{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CH.O\\CH.O\\CH.O\\OH.\end{matrix}\right.}_{\text{paraesculetina}} \qquad \underbrace{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CH.O\\CH.O\\C.OH\\OH.\end{matrix}\right.}_{\text{dafnetina}} \qquad \underbrace{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CH.O\\C.OH\\C.OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{esculetina}}$$

ci presentano queste tre sostanze come tre termini di una serie, nella quale diminuiscono sempre le proprietà aldeidiche, mentrecchè aumentano quelle alcoliche.

ESCULETINA (IDRO-) (*chim. gen.*). — L'idroesculina trattata cogli acidi si sdoppia in glucosio ed in *idroesculetina*.

Quando si mesce una soluzione acquosa concentrata d'idroesculina con mezzo volume di acido cloridrico concentrato, si depongono immediatamente cristalli dell'idroesculetina, che perdono a 150° una molecola di acqua.

Rochleder le attribuisce la formola $C^{18}H^{16}O^9$.

L'ammoniaca la colora immediatamente di rosso, il qual colore volge in breve all'azzurro, formandosi escorceina ed un altro prodotto incoloro e cristallizzabile.

La potassa la scioglie in verde, che poi si fa giallo cupo per ebollizione; il calore la decompone, sublimandone forse una tenue quantità d'inalterata.

ESCULICO ACIDO (*chim. gen.*). — Fremy estrasse dalle castagne d'India e dalla saponaria di Egitto un

Digitized by Google

acido speciale a cui diede il nome di *acido esculico*. Rochleder suppose che l'acido esculico dal Fremy ricavato dalle castagne d'India fosse l'afrodescina, e per quello della saponaria, lo stesso Rochleder e Schwarz credettero che fosse acido chinovatico.

Comunque sia, dacchè la questione non fu peranco risolta, diremo come si procedette ad ottenerlo.

Si seccano le castagne d'India, si polverizzano, si esauriscono con alcole, si svapora a sciloppo la soluzione alcolica e si tratta a caldo con potassa diluita. Si forma una combinazione della materia colorante coll'alcali, ed esculato di potassa. Si evapora, si riprende con alcole debole in cui si discioglie il solo esculato di potassa: decomponendo poi questo con un acido, precipita l'acido esculico, che si purifica lavandolo con acqua fredda.

È insipido, solubile appena nell'acqua bollente, insolubile nell'etere, solubilissimo nell'alcole, d'onde si separa in cristallini granulosi. Al calore si fonde decomponendosi. L'acido carbonico lo precipita dalle combinazioni saline. L'acido nitrico lo converte in una resina gialla.

Avrebbe per formola $C^{26}H^{46}O^{12}$.

Esculati. — Sono solubili unicamente quelli di potassa, soda ed ammoniaca, i quali non cristallizzano dalla soluzione acquosa, ma possono ottenersi in belle pagliuole perlacee da un misto di 2 parti di alcole ed 1 p. di acqua.

Gli altri esculati sono solubili nell'alcole debole.

ESCULINA (sin. *Fluorescina*, *Policromo*, *Bicolorina*) (*chim. gen.*). — Glicoside cristallino, che si trova nella scorza dell'ippocastano (*æsculus hippocastanus*). Il dicroismo dell'infusione acquosa della scorza fu già osservato verso la fine del secolo scorso. Dopo parecchi altri tentativi per isolare la sostanza causa di tale dicroismo, era Minor (1831) il primo ad ottenere l'esculina in istato di purezza. Si estrae la scorza sminuzzata coll'acqua calda, si precipita coll'acetato piombico, il filtrato si tratta coll'idrogeno solforato e si evapora poi a dolce calore fino a consistenza di sciroppo. Dopo più giorni cristallizza l'esculina, la quale viene purificata ricristallizzandola parecchie volte dall'alcole e poi dall'acqua.

Secondo Rochleder, si può anche precipitare il decotto della scorza con una soluzione di allume alla quale si aggiunge un poco d'ammoniaca. Il filtrato viene evaporato prima a fuoco diretto e finalmente a bagno maria. Dal residuo si estrae l'esculina coll'alcole bollente. Quest'ultimo metodo darebbe una perdita maggiore.

L'esculina pura cristallizza in piccoli aghi bianchi solubili in 672 parti d'acqua a 10°,5, in 576 a 25° (Minor), ed in 12,5 parti d'acqua bollente. La composizione di questi aghi fu trovata $C^{15}H^{16}O^{9}+2H^{2}O$ (Schiff) per la sostanza disseccata alla temperatura ordinaria. Essi perdono 1 $^1/_2$ H^2O a 110° e la composizione $2C^{15}H^{16}O^{9}+H^{2}O$ fu trovata anche da Rochleder per la sostanza disseccata a 115°. A 160° fonde e perde tutta l'acqua. La sostanza fusa si rappiglia al raffreddamento in massa cristallina rossiccia a caldo e gialla a freddo.

La soluzione acquosa dell'esculina possiede come proprietà caratteristica una fluorescenza azzurra, debole coll'acqua distillata, molto più intensa coll'acqua leggiermente alcalina. Gli acidi distruggono questa fluorescenza. La soluzione acquosa non precipita coi sali metallici. Soltanto l'acetato tripiombico produce posatura giallastra, che si decompone parzialmente coll'acqua e coll'alcole. Se si riscalda la soluzione dell'esculina negli acidi solforico o cloridrico allungati, allora essa si decompone in glicosio ed esculetina secondo l'equazione

$$C^{15}H^{16}O^{9} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{9}H^{6}O^{4}.$$

Anche l'ebollizione coll'acqua di barite provoca una decomposizione simile, ma i prodotti della reazione si trasformano subito sotto l'influenza dell'alcali. Coll'emulsina si fa lo sdoppiamento alla temperatura di circa 30°.

La decomposizione dell'esculina cogli acidi ha luogo pure nella soluzione nell'alcole allungato. Una parte d'esculina si scioglie a temperatura media in 100 p. d'alcole di 82° in 120 p. di alcole assoluto. Alla ebollizione si richiedono 24 parti di alcole assoluto. L'esculina è quasi insolubile nell'etere assoluto.

Se si scalda l'esculina al di sopra del punto di fusione e specialmente nella distillazione secca, si formano prodotti di decomposizione del glicosio, e nel tempo stesso si forma un poco di esculetina. Però la maggior parte di quest'ultima si decompone.

L'acido nitrico freddo scioglie l'esculina con color giallo, che volge al rosso mediante saturazione colla potassa.

L'acqua di cloro produce colorazione rossa.

Il percloruro di ferro non dà colorazione se l'esculina è pura; una colorazione verdastra dimostra la presenza di un poco di esculetina.

La soluzione cupro-potassica viene ridotta nell'ebollizione prolungata coll'esculina.

Se, secondo Rochleder (1868), si tratta la soluzione acquosa concentrata d'esculina coll'amalgama di sodio, se poi si neutralizza coll'acido acetico e si versa la soluzione a goccia a goccia nell'alcole assoluto, allora si depongono dei fiocchi bianchi d'*idresculina* probabilmente:

$$C^{30}H^{34}O^{18} = 2C^{15}H^{16}O^{9} + H^{2}.$$

L'idresculina piglia un colore rossiccio al contatto dell'aria, si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcole acquoso e si sdoppia nel riscaldamento coll'acido cloridrico allungato in glucosio e idresculetina:

$$C^{30}H^{34}O^{18}+2H^{2}O=2C^{6}H^{12}O^{6}+C^{18}H^{14}O^{8}.$$

by Google

Schiff (1871) studiava l'azione delle anidridi acetica e benzoica come pure dell'anilina sull'esculina, per acquistare dei punti d'appoggio riguardo alla costituzione di tale sostanza. L'esculina si scioglie facilmente nell'anidride acetica bollente, e dopo qualche tempo d'ebollizione l'etere non produce più precipitato. Si elimina allora la maggior parte di anidride colla distillazione e si aggiunge dell'acqua. Dapprima si separa una resina giallastra, la quale dopo poco si trasforma in massa bianca cristallina. Colla cristallizzazione dell'alcole si ottengono piccoli aghi bianchi di

Essacetesculina, $C^{15}H^{10}(C^2H^3O)^6O^9 + H^2O$. — Questo composto è insolubile nell'acqua, ma solubile nell'alcole e nell'etere. Fonde verso 130° e comincia a decomporsi lentamente verso 150°. La soluzione alcolica scaldata coll'acido solforico svolge dell'etere acetico. Colla magnesia si decompone in esculina ed acetato di magnesia.

Nell'azione del cloruro di benzoile sull'esculina si sviluppa dell'acido cloridrico. Se a 100° non si osserva ulteriore reazione, allora si aggiunge dell'etere in eccesso e si cristallizza la massa separata dall'all'alcole. Dopo qualche giorno si depongono degli aggregati cristallini bianchi di

Essabenzoilesculina, $C^{15}H^{10}(C^7H^5O)^6O^9$. — Insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere assoluto, ma solubilissima nell'alcole bollente. Quest'ultima soluzione si decompone, coll'acido solforico, in glicosio, esculetina ed etere benzoico.

L'esistenza di questi due composti prova che la esculina rinchiude almeno sei residui d'acqua. Se quattro ossidrili si trovano nella parte glicosica, allora ne rimangono altri due per la parte esculetinica.

L'anilina bollente scioglie l'esculina; se si riscalda la soluzione durante un giorno a 180-200°, allora si separa dell'acqua, e se poi si aggiunge un eccesso di acido cloridrico allungato, allora si depone una polvere color di cioccolata, insolubile nell'acqua e nell'etere, poco solubile nell'alcole e nell'acido acetico concentrato. Questa sostanza è la

Trianilesculina, $C^{33}H^{31}Az^3O^6$, corrispondente a $C^{15}H^{16}O^9 + 3C^6H^7Az - 3H^2O$. — Non si combina cogli acidi, ma la soluzione alcolica aggiunta d'acido cloridrico e di cloruro di platino depone dei fiocchi di un cloroplatinato con 13 per 100 di platino, corrispondente a $2C^{33}H^{31}Az^3O^6,H^2PtCl^6$. Nella trianilesculina possono essere introdotti ancora fino a quattro acetili, mediante ebollizione coll'anidride acetica.

L'anilina non agisce sugli ossidrili, ma soltanto sui gruppi aldeidici. Uno di questi gruppi si trova nel glicosio ed ivi entra un residuo d'anilina. Gli altri due residui d'anilina entrano nella parte esculetinica dell'esculina. Una discussione di questi risultati, insieme a quelli che saranno esposti nell'articolo ESCULETINA, conducono per l'esculina alla formola costituzionale:

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l} \left\{\begin{array}{l} CH.O \\ (CH.OH)^4 \\ CH^2 \end{array}\right\} \text{parte glicosica} \\ \left\{\begin{array}{l} O— \\ C.OH \\ C.OH \\ CH.O \end{array}\right. \text{parte esculetinica.} \end{array}\right.$$

Questa formola diffatti spiega tutte le reazioni dell'esculina.

ESCULINA (IDRO-) (*chim. gen.*). — L'esculina trattata coll'amalgama di sodio dà origine ad un nuovo prodotto che è l'*idroesculina*; di mano in mano che la reazione procede l'esculina si discioglie.

Neutralizzando con acido acetico, e poi facendo cadere a goccie il liquido nell'alcole assoluto, l'idroesculina vi forma un precipitato bianco, a fiocchi, voluminoso, che si unisce in massa resiniforme.

Corpo amorfo che stando all'aria si colora in giallo d'oro od in roseo. È solubile nell'alcole debole e nell'acqua, e la sua soluzione è precipitata dall'acetato basico di piombo. Il precipitato piombico si colora rapidamente se formato in liquido acquoso; nell'alcole rimane inalterato.

La sua formola, stando allo Schiff, sarebbe $C^{30}H^{34}O^{18}$.

ESCULORETINA (*chim. gen.*). — Si esauriscono con acqua bollente e si spremono le foglie del castagno d'India, si svapora il liquido e si ripiglia con alcole l'estratto acquoso. Si ricupera l'alcole in parte per distillazione e si espone il residuo in luogo fresco per ventiquattr'ore. Si depone una massa unguentacea di clorofilla, cera e materia grassa. Si scaccia tutto l'alcole con nuova distillazione, e si depone per raffreddamento l'esculoretina, o resina del castagno d'India, della formola $C^{26}H^{22}O^{11}$, e che sembra una modificazione resinosa del composto rosso del detto castagno. È solubile nell'acido acetico, ed è accompagnata da una seconda resina, $C^{17}H^{24}O^7$, insolubile in detto acido, e dal suo omologo, la telescina $C^{18}H^{30}O^7$.

ESCULOTANNICO ACIDO, $C^{13}H^{12}O^6$ (*chim. gen.*). — È il tannino del castagno d'India che fu scoperto da Rochleder.

Si riscontra in tutte le parti della pianta, ed è solubile nell'acqua e si colora di bruno assorbendo l'ossigeno dall'aria.

Il cloruro ferrico lo tinge di un verde intenso. Scaldato con acido cloridrico a 100°, passa al rosso-ciliegia. Trattato col bicromato di potassa, perde idrogeno, fissa ossigeno e si converte in un prodotto polveroso e di colore bruno.

Trattato colla potassa, indi precipitato coll'acido cloridrico si trasforma in una sostanza color di camoscio, solubile nell'acqua bollente.

Digitized by Google

Trattato cogli acidi minerali diluiti forma due nuovi composti $C^{26}H^{22}O^{11}$ e $C^{26}H^{20}O^{10}$.

Scaldato solo fuori del contatto dell'aria, perde H^2O per 2 molecole, ossia si riduce in anidride $C^{26}H^{22}O^{11}$, la quale per bollitura nell'acqua riproduce l'acido di prima.

Per la potassa in fusione si sdoppia in floroglucina e in acido pirocatechico.

Non sembra che ingeneri combinazioni definite colle basi.

ESERINA (*chim. gen.*). — Jobst ed Hesse estrassero dalla fava del Calabar una sostanza di colore giallo-bruno, di reazione alcalina, e che si separa dalle sue soluzioni in forma di goccioline oleose, venefica a dose mitissima, ed a cui diedero nome di *fisostigmina*. Altri la dissero *calabarina*.

Vée e Leven, supponendo che fosse un misto di più materie, ripigliarono lo studio di detta fava, per ottenerne il principio attivo in istato puro, e lo conseguirono in effetto: gli diedero il nome di *eserina*.

Per ottenerla si riduce in polvere fina la fava del Calabar, si esaurisce con alcole di 95 centesimali, operando a freddo. Si distillano le soluzioni alcoliche, con precauzione, cominciando dalle meno cariche, e se ne ha un residuo, che si mesce intimamente con acido tartarico in soluzione concentrata. Dopo una digestione protratta (a freddo), si diluisce con acqua, si feltra, si soprassatura con bicarbonato di potassa in polvere, si rifeltra, e si agita più volte con etere, che abbandona l'eserina per evaporazione, mista con altre sostanze. Si secca ponendola sotto campana con acido solforico, e si ripiglia con etere acido, che la fornisce quasi pura. A purificarla del tutto, si fa cristallizzare più volte o dall'etere o dall'alcole; ciò nondimeno torna difficile di separarne una materia colorante rossa, che le aderisce con somma tenacità.

È solida, cristallizzabile, di sapore un po' amaro e che si svolge lentamente. È poco solubile nell'acqua, solubile facilmente nell'etere, nell'alcole e nel cloroformio: la soluzione acquosa possiede reazione manifestamente alcalina.

I suoi cristalli sono laminette sottilissime di forma rombica, o perfettamente regolare, od alterata da modificazioni negli angoli ottusi, e che si colorano alla luce polarizzata.

Gli acidi la disciolgono, e le soluzioni sono precipitate dai reattivi generali degli alcaloidi.

Scaldata su lamina di platino, dapprima si fonde, e poscia spande copiosi fumi bianchi senza lasciare residuo carbonoso. I suoi sali sono quasi tutti solubili.

Jobst ed Hesse osservarono che la fisostigmina od eserina impura precipita:

Coll'*ioduro di potassio* in rosso bruno quando è in soluzione acquosa;

Coll'*acido tannico* in fiocchi amorfi rossigni quando è in soluzione cloridrica;

Col *cloruro platinico* in un precipitato giallo-pallido, solubile nell'acido cloridrico e nell'acqua bollente;

Col *bicloruro di mercurio* in un precipitato rossigno, insolubile in un'eccedenza del bicloruro.

Hesse, posteriormente alle indagini di Vée e Leven, ritornò sulla materia attiva della fava del Calabar, ed ecco quali furono i risultati da lui conseguiti.

Preparò l'estratto alcolico recente, vi aggiunse in eccesso del bicarbonato di soda, dibattè con etere, e trattò il liquido etereo con acido solforico diluitissimo. N'ebbe una soluzione di eserina quasi scolorita, da cui tolse tutto l'etere feltrandola per un feltro bagnato, e che trattò di nuovo con bicarbonato di soda e con etere.

Dalla soluzione eterea l'alcaloido rimane nella forma di una vernice incolora, che si ammollisce per poco che sia scaldata. A 40° circa diviene sciloppo-sa, e si può stirare in fili che infragiliscono nel raffreddare; a 45° è liquida affatto. Scaldata a 100° da prima non si altera, indi si colora di striscie rosse, dopo di che forma soluzioni della stessa tinta cogli acidi. Se umida, il coloramento al calore succede più presto. A temperatura più alta s'infiamma e arde senza residuo.

Si scioglie facilmente nell'alcole, nell'etere, nel cloroformio, nella benzina e nel solfuro di carbonio; meno nell'acqua con reazione alcalina, e neutralizza perfettamente gli acidi. Stemperata in acqua e sottoposta a corrente di gas acido carbonico, vi si scioglie, e la soluzione ha reazione alcalina; è insipida, e scaldata lievemente s'intorbida, mentre l'alcaloido si depone in goccioline oleose. Qualora poi si scaldi più forte, il liquido si tinge in rosso, ed evaporando fornisce una massa amorfa di un rosso di ciliegia, contenente pur anco parti di fisostigmina non decomposta. Tale alterazione si compie anche a temperatura ordinaria.

I suoi sali sono insipidi. Gli acidi solforico, cloridrico ed acetico deboli la sciolgono, formando liquidi scoloriti che arrossano dopo qualche tempo; l'idrogeno solforato, l'acido solforoso e il carbone animale li scolorano.

La soluzione acetica concentrata ed incolora si fa opalina quando le si aggiunge bicarbonato di soda o di potassa, perchè l'alcaloido se ne separa in goccioline oleose; producono lo stesso effetto l'ammoniaca ed il carbonato di soda, ma con pronta alterazione. Adoperando il bicarbonato di soda, il coloramento rosso si manifesta dopo qualche ora; se il carbonato neutro, dopo qualche minuto; se l'ammoniaca, dopo qualche istante. La soluzione con carbonato di soda, scaldata a bollitura ed in contatto

Digitized by Google

dell'aria, si colora in rosso aranciato. In tali casi avviene ossidazione che si estende a tutto l'alcaloido. Agitando con etere il liquido già colorito, se ne ha una soluzione eterea che l'acido solforico diluito fa passare all'azzurro; quando l'ossidazione sia progredita di più, l'etere piglia un giallo-bruno, che l'acido solforico volge al rosso.

L'ipoclorito di calce la arrossa intensamente nell'istante; versandovene in eccedenza torna a scolorirsi.

Gli acidi solforico e nitrico la sciolgono in giallo, e la soluzione solforica passa al verde olivo.

L'eserina precipita idrato ferrico nel *percloruro di ferro;* ingenera un precipitato bruno nell'*ioduro di potassio;* non precipita il *bicloruro di mercurio* ed il *tricloruro d'oro;* non precipita ma decompone il *bicloruro di platino;* precipita in bianco l'*ioduro di potassio e di mercurio*, che poi ingiallisce, è insolubile nell'acqua, alquanto solubile nell'acido cloridrico debole, solubile nell'etere e nell'alcole. Il composto che in questo caso piglia nascimento si depone dalla soluzione alcolica in cristallini prismatici, incolori, uniti concentricamente; si fonde verso 70° in liquido giallo pallido, che si solidifica, nel raffreddare, in massa amorfa.

Hesse fece l'analisi della eserina e le attribuì la formola

$$C^{30}H^{42}Az^{6}O^{4};$$

il sale formato col doppio ioduro avrebbe per composizione

$$C^{30}H^{42}Az^{6}O^{4},2KCl,2HgI^{2}.$$

Quale fra le due eserine, la cristallizzata di Vée, o quella amorfa di Hesse, è da essere considerata pura? Sono due maniere isomeriche onde può sussistere? I primi non l'ebbero scolorita; Hesse, per lo contrario, l'ottenne; adunque l'amorfa parrebbe la migliore. Tuttavolta la proprietà di cristallizzare fornisce tale garanzia di separazione da sostanze eterogenee, che si rimane perplessi nel decidersi, e potrebb'essere che quella di Hesse, per quanto scevra di prodotto ossidato, non contenesse qualche materia aderente, in tenue quantità, capace d'impedire che possa assumere la forma cristallina.

ESERINA (*farm.*). — L'eserina od alcaloido venefico che è contenuto nella fava del Calabar, per la sua potente azione di rendere contratta la pupilla, fu sperimentata in medicina, nella cura di certe malattie degli occhi, usandola in istato di soluzione neutra acquosa.

Ad agevolare la preparazione di una forma farmaceutica adatta a tal uopo, e perchè torna difficile di ottenerla pura, Petit pensò d'indagare se, ottenendola in istato di solfato direttamente dall'estratto della fava, non si conseguisse lo scopo desiderato, e vi riuscì.

Ecco il modo con che procede: si prepara l'estratto idralcolico della fava del Calabar, e si scioglie in circa 4 p. d'acqua; si feltra, si trascura il residuo rimasto sul feltro, e si aggiunge 1 grammo di bicarbonato di soda per ogni 20 grammi di estratto che si è trattato. Si dibatte con etere in esuberanza, il quale n'acquista reazione palesemente alcalina. Si separa la parte acquosa, capovolgendo la bottiglia, e lasciando cadere essa parte acquosa. Trascorso qualche minuto di quiete, quando si vede che l'etere ne rimase disgiunto per intero, si travasa in altra bottiglia, gli si aggiunge un poco d'acqua stillata, indi a goccia a goccia tanto acido solforico diluito e titolato, contenente cioè 40 gr. di acido moniodato per un litro d'acqua, onde ciascuna goccia, o 0gr,05 di acido corrisponda alla quantità occorrente di eserina per formare 0gr,01 di solfato neutro. Si deve agitare nello stillare ciascuna goccia, e tenere una cartolina di tornasole azzurro nell'etere, a conoscere quando la reazione acida si manifesta.

La parte eterea non contiene più eserina. Si riversa nella bottiglia in cui fu raccolta la soluzione acquosa primitiva dell'estratto della fava, e si dibatte di nuovo; l'etere s'impadronisce di nuova eserina. Si mesce in allora colla soluzione di solfato di eserina, e vi si stilla nuovo acido solforico da saturare la seconda porzione di eserina. Si replicano queste operazioni tre o quattro volte, con che tutta l'eserina passa nell'etere, indi nell'acqua con acido solforico.

L'etere adoperato non va perduto. Può valere in appresso per altre volte.

Il solfato ottenuto in soluzione potrebbe bastare pei bisogni della terapeutica; se non che, volendolo più puro, si alcalizza con bicarbonato di soda, si ripiglia con etere, procedendo precisamente come si fece per l'estrazione prima dell'eserina.

La soluzione del solfato di eserina, purificata che sia, e posta ad evaporare, fornisce il sale in cristalli prismatici allungati, visibili col microscopio. Per privarla dell'etere e dell'alcole (non occorrendo di evaporarla e far cristallizzare il prodotto), si tiene in bagno maria finchè sia svanito l'etere e l'alcole che può contenere, diluendola con quant'acqua può occorrere perchè ciascun grammo corrisponda ad una gocciola dell'acido solforico titolato che si adoperò: vi sarà 1 centigrammo di eserina per grammo.

Una gocciola di collirio formato con 9 gr. d'acqua ed un grammo della soluzione solforica contrae manifestamente la pupilla; ma la dose più consueta è di 2 gr. di soluzione per 8 gr. d'acqua.

Aggiungendo tintura di iodio alla soluzione si ha l'eserina iodata. Si fa uso pur anco della eserina bromata nell'oculistica.

ESERINA (MATERIA COLORANTE DELLA) (*chim. tecn.*). — Per trasformare l'eserina in materia co-

Google

lorante si neutralizza con acido solforico e si aggiunge ammoniaca, indi si tiene a caldo in bagno maria, con che il liquido passa al rosso, al giallo, al verde, all'azzurro. Si evapora a secco e ne rimane un prodotto di un bell'azzurro, solubile nell'acqua e nell'alcole, cristallizzabile in prismi allungati, e che hanno la proprietà di tingere la seta in un bell'azzurro nudrito senza uopo di mordenti.

La soluzione, trattandola cogli acidi, passa al viola porporino per trasmissione, e sembra di un rosso carmino e torbida per riflessione.

L'eserina trattata direttamente coll'ammoniaca forma una materia azzurra che passa al verdognolo, assai meno solubile e che si fa rossa quando è sciolta negli acidi.

ESERINA (*tossicol.*). — Jobst ed Hesse sperimentarono la eserina impura, quale ottennero la prima volta che la prepararono, e videro che possiede la proprietà di far contrarre l'iride, proprietà che può esplicare anche dopo la morte dell'animale. E di fatto, avendone stillate due goccie sulla pupilla di un coniglio morto da un'ora, la pupilla si contrasse ad un quarto della sua grandezza naturale, e rimase contratta stabilmente. Per lo contrario, negli animali avvelenati con essa non osservarono che l'iride avesse sofferto contrazione.

Vée e Loven notarono nelle loro esperienze fisiologiche:

1° Che l'eserina colpisce dapprima il sistema muscolare, poscia gli arti inferiori, e l'azione si estende fino al capo;

2° Che la dilatazione della pupilla succede negli animali avvelenati tanto frequente quanto la contrazione;

3° Che la morte sembra provocata dalla cessazione dei battiti del cuore.

Da altri autori si ritrae quanto segue sulle proprietà fisiologiche dell'eserina.

Due gocciole di soluzione acquosa poste sull'occhio ne fanno contrarre di $^1/_{20}$ la pupilla, e l'effetto dura per un'ora senza cambiamento; poscia la dilatazione comincia a farsi, e dopo quattro o sei ore la pupilla riprende il diametro primitivo.

Vuolsi più attiva della stricnina e dei cianuri, ai quali somiglierebbe negli effetti.

Una gocciola di soluzione, contenente un *millesimo* della sostanza, è sufficiente per produrre una fortissima contrazione e durevole nella pupilla.

La contrazione si ottiene ancora, amministrandola per bocca.

È l'antagonista dell'atropina e della belladonna.

ESMARKITE (*chim. miner.*). — Prodotto dell'alterazione della cordierite. Si presenta in grossi prismi, ortogonali, a sei faccie, con facili sfaldature parallele alle basi. Il colore ne è grigio verdastro, azzurrognolo, o verde con diverse gradazioni. Polvere bianca; sono translucidi. Durezza = 3...4; peso specifico 2,709.

Si fonde con difficoltà al cannello, e sui margini soltanto, in una specie di smalto color grigio perla. I cristalli sono generalmente imperfetti, coperti di pagliette di mica, impegnati nel quarzo, e si trovano presso Brevig in Norvegia. Analisi di Erdmann:

Silice	45,97
Allumina	32,08
Perossido di ferro	4,26
Magnesia	10,32
MnO	0,41
Calce	0,45
Acqua	5,49

Altri derivati dall'alterazione della cordierite somigliano alla esmarkite adesso descritta.

ESOSMOSI (*chim. gen.*). *Vedi* Osmosi.

ESPERIDENE (*chim. gen.*). — È l'idrocarburo odoroso della essenza di cedro. Bolle a 174°; l'acido nitrico lo ossida con violenza, ingenerandone dei prodotti oleosi ed una certa quantità di acido ossalico. Col bicromato di potassa e l'acido solforico diluito, scaldando ad ebollizione, è trasformato per una tenue parte in un miscuglio acido, che distilla nell'acqua, e che consta di acido acetico con traccie di acido propionico e di altri acidi di ordine superiore. Dopo tale reazione l'essenza distilla solo al di sopra di 200° (*vedi* Cedro [Essenza di], vol. IV, pag. 93).

ESPERIDINA (*chim. gen.*). — Principio immediato che fu scoperto da Lebreton in varii frutti del genere *citrus*.

Si ottiene più facilmente dagli aranci non maturi di Siviglia, togliendo la pellicola verde e trattando con acqua tra 25 e 30° la parte bianca spugnosa che involge l'interno del frutto; si concentra il liquido; si neutralizza con acqua di calce; si evapora a sciloppo; si ripiglia il residuo con alcole di 40° centesimali; si feltra e distilla l'alcole, e si agita il residuo granuloso ed amaro con 20 vol. di aceto distillato. Il liquido col riposo depone l'esperidina in massa verrucosa, che si lava con acqua e si fa cristallizzare dall'alcole bollente.

L'esperidina così ottenuta e purificata è in lamine bianche, setacee, inodore, di sapore amaro, lievemente solubili nell'alcole freddo, facilmente solubili nell'alcole caldo, insolubili nell'etere, solubili in 60 parti di acqua bollente, d'onde si depongono di nuovo per raffreddamento. Non si sciolgono negli olii fissi, e si sciolgono nell'acido acetico caldo e concentrato. Le soluzioni dell'esperidina sono neutre alla carta di tornasole rossa od azzurra.

Facendo bollire lungamente con acqua l'esperidina si scompone, formando una materia galleggiante sul liquido, coll'aspetto della cera fusa. Trattata cogli alcali, vi si discioglie; coll'acido solforico concen-

Digitized by Google

trato si scioglie in arancio, che passa al rosso; coll'acido nitrico si trasforma in acido ossalico ed in un prodotto amaro.

L'acetato di piombo non ne precipita la soluzione alcolica; il solfato ferrico v'induce un precipitato bruno.

Wiedemann descrisse un altro composto, a cui diede pure il nome di esperidina, che estrasse dagli aranci immaturi, ma che differisce per più riguardi da quella trovata da Lebreton, ed in ispecie per la sua insolubilità nell'alcole.

Zucchero dell'esperidina. — Dehn osservò che il residuo acquoso della distillazione con acqua del *citrus decumana* fornisce un principio cristallizzabile, che chiamò esperidina, la quale ha le qualità dei glucosidi, poichè, per opera degli acidi si sdoppia in un corpo cristallizzabile, insolubile nell'acqua, ed in uno zucchero speciale.

A conseguire puro il detto zucchero, dopo lo sdoppiamento provocato col mezzo dell'acido solforico diluito, si feltra affine di separare il corpo insolubile, si toglie l'acido solforico col mezzo del carbonato di barita, si evapora a secco il liquido feltrato, e si ripiglia il residuo con alcole concentrato e bollente. Se la soluzione alcolica non depose cristalli a termine di due giorni, le si aggiunge dell'alcole assoluto e dell'etere, che ne precipita un corpo bruno e sciloppo so, indi si mette ad evaporazione spontanea il liquido alcolico, d'onde lo zucchero si depone in cristalli ben conformati.

È un corpo solubile discretamente nell'acqua fredda, solubilissimo nella bollente; la soluzione acquosa per evaporazione forma uno sciloppo incoloro, il quale a poco a poco si rassoda in massa raggiata. L'alcole di 70° centesimali ne scioglie poco a freddo; assai più scaldando a bollitura, per abbandonarlo nel raffreddare. È solubile appena nell'alcole assoluto.

I cristalli scricchiolano tra i denti; hanno sapore più dolcigno dello zucchero d'uva; si fondono tra 70°,5 a 76°; perdono l'acqua combinata a 100°; ingialliscono a 131°; cominciano ad incarbonire a 150°. Fusi e fatti anidri, ricristallizzano per raffreddamento in aghetti raggiati.

Quando questo zucchero fu fatto cristallizzare dall'acqua o dall'alcole possiede la formola $C^6H^{14}O^6$, o dopo la disseccazione, $C^6H^{12}O^5$.

Non sembra che nello stato naturale riduca il liquido di Fehling; poichè non produce riduzione che mediante bollitura prolungata, e ciò per azione su di esso della potassa. Tanto è vero, che, bollito con potassa, e poi trattato col detto reattivo, ne fa precipitare immediatamente l'ossidulo di rame.

Non è capace di fermentare come il glucoso e gli altri zuccheri fermentabili.

L'acido nitrico non lo converte in acido ossalico; con un misto del detto acido e di acido solforico sembra che ingeneri derivati nitrati.

In soluzione svia a destra il piano di polarizzazione della luce, ed il suo potere molecolare rotatorio è uguale a + 8°. I cristalli appartengono al sistema monoclinico.

È un isomero della mannite, della dulcite, dell'isodulcite derivante dal quercitrino, alla quale sembra che somigli più davvicino per le proprietà, ma da cui differisce notevolmente pel punto di fusione, essendo che l'isodulcite fonde tra 105 e 110°.

ESPETTORANTI (*farm.*). — Medicamenti i quali hanno per effetto di provocare l'evacuazione delle materie che ostruiscono i bronchi, la trachea o la laringe. Sono espettoranti stimolanti, l'acoro, l'aglio, l'enula, l'erisimo, l'isopo, i balsami, i bitumi, la naftalina, la trementina, la gomma ammoniaca, ecc.; sono espettoranti nauseosi gli antimoniali, l'ipecacuana, l'iride, la poligala, la scilla e la serpentaria.

ESPLOSIVE SOSTANZE (*chim. tecn.*). — Esplosive diconsi quelle sostanze che, per instabilità del loro equilibrio molecolare, possono, data una causa puramente iniziale (calore, urto, fregamento, ecc.), reagire d'un tratto e con violenza, risolvendosi in prodotti di natura più semplice, più stabile, per lo più gasosi, ed insieme sprigionando gran quantità di calore.

L'arte militare e l'industria sanno da lunga pezza trarre utile partito di tali poderose reazioni, provocandole entro uno spazio limitato, e facendo servire la forza espansiva dei gas e dei vapori per essi sviluppati a spingere proietti di guerra a grande distanza, a determinare lo scoppio delle granate e delle mine, ad abbattere ostacoli di ogni maniera, ecc. In tutti i casi, la considerevole potenza meccanica che da tali rapidissime reazioni è ingenerata trae essenzialmente dal fatto, che una sostanza solida o liquida, occupante perciò cavità relativamente piccola, può sprigionare in un tempo più o meno breve una quantità enorme di gas, il cui volume viene ancora moltiplicato dalla elevatissima temperatura che accompagna l'esplosione.

Affine di procedere con ordine logico nell'esame delle azioni chimiche capaci di risolversi in poderosi effetti meccanici, giova premettere talune considerazioni generali sui fenomeni termici che si manifestano nella sintesi e nell'analisi di alcuni corpi.

Le reazioni chimiche, considerate in ordine alla velocità colla quale si compiono, possono distinguersi in reazioni repentine ed in reazioni lente o progressive. L'infiammazione di una miscela d'idrogeno e di ossigeno, la decomposizione del cloruro e dell'ioduro d'azoto, dell'acido ipocloroso e dell'ossalato di argento, sono altrettante reazioni repentine; la decomposizione del carbonato di calcio, del nitrato di piombo, dell'acido ossalico e del formiato di bario sono reazioni progressive.

La ragione di tal differenza sta evidentemente nel fatto che le prime sprigionano, nella stessa unità di tempo, una maggiore quantità di calore. Ogni qual volta poi tale quantità è abbastanza grande da compensare oltre al bisogno l'effetto del raffreddamento prodotto dalle azioni opposte e concomitanti e dalle cause esteriori e secondarie, l'azione chimica, incominciata per un impulso qualsiasi, continua da se stessa, senza punto richiedere il concorso di una sorgente di calore estranea, e rapidamente propagandosi per tutta la massa, dà effetto al fenomeno dell'esplosione.

Uno stesso corpo potrà bensì, a seconda delle condizioni in cui vien collocato, prestarsi alle suddette due maniere di reazione; la pirossilina, infatti, e l'ossalato d'argento possono decomporsi lentamente al dissotto di 100°, ma per poco tal limite si oltrepassi, l'equilibrio molecolare rimane distrutto e la reazione si fa istantanea ed esplosiva. Quanto si è osservato per la pirossilina e l'ossalato d'argento può probabilmente applicarsi a tutti i composti esplosivi; le reazioni di tutti questi composti, al dissotto del limite di temperatura in cui diventano subitanee ed esplosive, devono compiersi con minore o maggior lentezza ed in maniera progressiva. Risulta intanto dal sin qui detto, che sole quelle reazioni effettuantisi con grande sviluppo di calore possono essere esplosive, mentre quelle altre che hanno luogo con assorbimento di calore saranno senza eccezione progressive. Berthelot chiamò le prime *reazioni esotermiche*, e *reazioni endotermiche* le seconde.

Ma se noi ora ci facciamo a spingere il nostro esame fino al punto di saperci rendere esatta ragione dal grande calore che sempre accompagna l'atto esplosivo, non tarderemo a trovarci di fronte ad una certa categoria di fenomeni che paiono in aperta contraddizione colle idee attuali circa la genesi del calore nelle azioni chimiche.

Se noi ci spieghiamo, infatti, l'origine dei fenomeni termo-chimici secondo la teoria meccanica del calore, non si saprebbe comprendere come possa esservi combinazione senza sprigionamento di calore e, reciprocamente, come una decomposizione la quale richiede un certo lavoro non dia luogo ad assorbimento di calore e che anzi ne sprigioni. Ora è per appunto la classe delle sostanze esplosive quella che ci offre non pochi esempi di tal fatta, in cui, cioè, i fenomeni termici della combinazione e della decomposizione sembrano in taluni casi invertiti, mentre lo sono realmente in taluni altri.

Dovremo dunque, pei fatti cui abbiamo accennato, mettere in dubbio l'esattezza delle idee attuali in ordine alla genesi del calore? Basterà che ci accontentiamo, per ora, di considerarli come altrettante anomalie? O non saranno, invece, semplici difficoltà che un esame alquanto profondo ci permetterà di superare?

Lo studio delle sostanze esplosive è per tale aspetto di un'importanza capitale; dobbiamo perciò fermarvici sopra alcuni istanti, e cercar di approfondire a dovere questa interessantissima parte della scienza. Sarà nostra principal guida in questo esame Marcellino Berthelot, e ci saranno di grande soccorso in esso i lavori di Favre e di Silbermann, i quali con le loro delicate e pazienti esperienze sul calore sprigionato nelle combinazioni hanno reso alla scienza un servizio inestimabile.

Dulong fu fra i primi a segnalare una decomposizione accompagnata da sviluppo di calore, mostrando che il carbone, allorchè brucia nel protossido d'azoto trasformandosi così in acido carbonico, sviluppa maggior somma di calore che quando brucia nell'ossigeno per trasformarsi egualmente in acido carbonico. Il prodotto finale essendo il medesimo nei due casi, era d'uopo ammettere che la decomposizione del protossido d'azoto sprigionava calore.

Gli esempi si sono in seguito notevolmente moltiplicati; tutti i corpi esplosivi formati dalla unione delle materie organiche coll'acido nitrico, i fenomeni della fermentazione, la decomposizione del clorato di potassa, quella dell'ioduro e del cloruro d'azoto, sono altrettanti fenomeni di decomposizione accompagnati da sviluppo di calore. Esaminiamo un caso particolare onde renderci ragione del meccanismo di cotali scomposizioni.

Quando si riscalda repentinamente piccola quantità di ossalato d'argento, avviene che detto sale si decompone con vivo sprigionamento di calore, determinando un'esplosione, che potrebbe riuscire pericolosa quando si sperimentasse con notevole quantità di materia. Facile in questo caso è l'analisi del fenomeno; infatti, due soli sono i prodotti della decomposizione: acido carbonico ed argento.

Onde spiegarci, coll'esercizio naturale delle affinità, lo sviluppo di calore osservato, indaghiamo, insieme col Berthelot, qual è, da una parte, la somma di calorico sprigionata nell'atto della formazione dell'ossalato d'argento (somma di calore la quale, reciprocamente, sarà assorbita nell'atto della sua decomposizione), e, d'altra parte, la quantità di calore che sarà sviluppata nella formazione dell'acido carbonico risultante dalla distruzione dell'acido ossalico. Ne risulteranno due valori, l'uno positivo: calore sprigionato nella combinazione dell'ossigeno e del carbonio; l'altro negativo: decomposizione dell'ossalato d'argento. Sommeremo assieme i due valori e vedremo tosto se la somma è positiva o negativa; ora è facile il riconoscere mediante questo semplicissimo calcolo, che la quantità di calore sviluppata nell'accennata combustione del carbone a spese dell'ossigeno dell'ossido d'argento supera d'assai la quantità di calore assorbito pel fatto della decomposizione, e

che, per conseguenza, il fenomeno finale deve essere uno sviluppo di calore.

Tutti sanno che la fermentazione è accompagnata da sprigionamento sensibile di calore; ed anche qui il fenomeno è di leggieri spiegato. Avvi certamente assorbimento di calore nell'atto che la molecola zuccherina si decompone, ma la combustione di una parte del carbonio che si converte in acido carbonico compensa, al di là del bisogno, il calore assorbito.

Il ragionamento fatto fin qui è perfettamente applicabile alla decomposizione di tutte le sostanze organiche che derivano dall'acido nitrico per via di sostituzione. Che si fissi, ad esempio, dell'acido nitrico sulla cellulosa per convertirla in fulmi-cotone, e si avrà una sostanza la quale, da una parte richiederà per decomporsi un certo consumo di calore, ma che, d'altra parte, è capace di sviluppare una quantità molto più grande di calore nell'atto che l'ossigeno dell'acido nitrico investirà il carbone e l'idrogeno della cellulosa per trasformarli in acido carbonico ed in acqua. Nella stessa guisa si condurranno la nitroglicerina ed i picrati; in tutte queste categorie di composti la *combustione interna* svilupperà molto maggior calore di quanto ne assorba la decomposizione, ed il fenomeno finale sarà una elevazione di temperatura che, dilatando i gas prodotti, determina una esplosione.

Nè punto diverso è il meccanismo della combustione della polvere ordinaria; il nitrato di potassa, decomponendosi, assorbe certamente una notevole quantità di calore, ma la formazione dell'acido carbonico e quella del solfuro di potassio ne producono una quantità maggiore della consumata, ed il risultato finale di questa reazione straordinariamente complessa, nella quale le azioni di sintesi sono concomitanti con quelle di analisi, è uno sviluppo di calore.

Il calore che si sprigiona nella deflagrazione della polvere ordinaria non è quindi che la risultante fra il calore ingenerato dalla combustione interna del carbone e del solfo, ed il calore assorbito nella decomposizione del nitrato di potassa; l'eccedenza di calore, in tal caso, non è troppo considerevole e la polvere non è *rompente*. Ma supponiamo per un istante che al nitrato si sostituisca il clorato di potassa, il quale sprigiona per se stesso nell'atto che si decompone una quantità grandissima di calore; ne seguirà che tutti i fenomeni chimici che accompagnano la deflagrazione di detta polvere sviluppano calore, i gas vengono per conseguenza straordinariamente dilatati, e la polvere sarà rompente.

L'esempio ora addotto del clorato di potassa ci conduce all'esame di quella classe di sostanze esplosive le quali sprigionano calore nell'atto della loro decomposizione, senza che questo sprigionamento possa attribuirsi ad una combustione interna. Per ricercar la causa di tale apparente anomalia noi dobbiamo sottoporre ad attento esame le condizioni che presiedono alla genesi di siffatte sostanze; ed allora vedremo che tali corpi sono sempre altrettanti prodotti secondarii, i quali nel formarsi utilizzano il lavoro che può produrre una reazione simultanea accompagnata da sprigionamento di calore.

Prendiamo ad esempio la formazione del clorato di potassio, il quale trae origine, come ognun sa, in seno ad una soluzione concentrata di potassa, quando vi si fa gorgogliare per entro una corrente di gas cloro. La reazione del cloro sul potassio svolge una quantità notevole di calore, il quale però si manifesta soltanto in parte allo stato di calore sensibile; una parte importante di esso serve a produrre il lavoro necessario ad unire il cloro e l'ossigeno. Tali due corpi si uniscono quindi assorbendo una parte del calore svolto dalla combinazione del cloro col potassio, e, conseguentemente, nel momento in cui gli elementi del clorato di potassa si separeranno, si avrà lo svolgimento di questo calore assorbito durante la loro combinazione.

Eguale ragionamento possiamo applicare al cloruro d'azoto, che, scoperto da Dulong, fu recentemente sottoposto ad ulteriore e pericoloso studio da S. C. Deville e Hautefeuille. Il cloruro d'azoto, che pur esso si produce con assorbimento di calore, fu preparato dai detti chimici, altrettanto abili quanto coraggiosi, in quantità relativamente considerevole, sia facendo reagire il cloro sul sale ammoniaco, sia portando a contatto dello stesso sale l'acido ipocloroso. Operando la soluzione del sale ammoniaco in acqua satura di cloro in cui stava immerso un termometro, i precitati chimici non ebbero a segnalare alcun aumento sensibile di temperatura; tutto il calore che erasi necessariamente ingenerato per la reazione del cloro sull'idrogeno dell'ammoniaca era dunque stato utilizzato nella produzione del lavoro necessario a formare il cloruro d'azoto. Non è difficile d'altronde sottoporre a calcolo abbastanza rigoroso tutte le azioni chimiche che si compiono durante la formazione del cloruro d'azoto, deducendone la quantità di calore assorbita.

Il cloruro d'azoto esplode, come ognun sa, risolvendosi nei suoi elementi costitutivi $Az+3Cl$. La quantità di calore sprigionata in cotale reazione fu determinata dai suddetti autori; essa equivale a $316^{cal.},4$ per cadun gramma di cloruro d'azoto: dalla media delle loro esperienze dedussero d'altronde che per ogni gramma del composto esplosivo si producono 370 litri di gas a 0^{t} ed a $0^{m},760$. Ora, ammesso il principio della equivalenza calorifica delle trasformazioni chimiche, ne risulta come fatto indiscutibile che, per ogni grammo di cloruro d'azoto formato, furono assorbite $316^{cal.},4$.

Partendo, intanto, dalla considerazione stata svolta

finora, noi possiamo logicamente dividere le materie esplosive in due gruppi fra loro ben distinti, e così avremo: nel 1° gruppo, *le sostanze esplosive in conseguenza di una vera combustione che avviene fra i materiali diversi che le compongono;* e nel 2° gruppo *le sostanze esplosive per semplice e repentina disgregazione dei rispettivi componenti.*

Appartengono al 1° gruppo: la polvere da guerra ed i suoi congeneri le polveri da caccia e da mina; tutte le miscele a base di clorato di potassio, i picrati alcalini e metallici, e finalmente tutti quei composti organici definiti e risultanti dalla unione di elementi idrocarbonati con elementi azotici, come la nitroglicerina, la nitrocellulosa, la nitromannite, l'acido picrico, il fulminato di mercurio, l'etere nitrico ed il nitrato d'etile e di mercurio, ecc. Faranno parte, per contro, del 2° gruppo: l'anidride nitrica, il cloruro e l'ioduro d'azoto, l'azoturo di fosforo, i composti ossigenati inferiori del cloro e certi cloriti metallici, come quelli di Pb, di Cu, d'Ag; gli ammoniuri od ammiduri d'oro, d'argento e di platino; gli acetiluri d'argento e di rame, la diazobenzina ed i suoi sali, ecc.

Della forza meccanica sviluppata nella combustione dei composti esplosivi. — Onde poter definire la forza di una materia esplosiva, sono necessarii, secondo Berthelot, i quattro dati seguenti:

1° *La composizione chimica della sostanza esplosiva;*

2° *La composizione chimica dei prodotti della esplosione;*

3° *La quantità di calore sviluppato nella reazione;*

4° *Il volume dei gas prodotti.*

1° La composizione chimica della sostanza esplosiva è quasi sempre un dato ben cognito e precedentemente definito. Talvolta, come già fu detto, la materia esplosiva è costituita di una miscela di due o più corpi capaci di produrre, per le loro reciproche azioni, il fenomeno della esplosione (polveri da guerra, da caccia e da mina, miscele a base di clorato di potassio, ecc.); tal altra, l'esplosione è prodotta dalle metamorfosi istantanee di un principio definito unico (fulmicotone, nitroglicerina, ecc.).

2° La composizione dei prodotti della esplosione potrà essere fino ad un certo punto prevista, se la materia contiene in sè ossigeno sufficiente a trasformare tutti gli elementi combustibili in composti di natura costante ed al loro massimo di ossidazione; siffatto limite non può essere sempre raggiunto nella pratica, stante la estrema velocità delle reazioni chimiche e meccaniche, e per causa del raffreddamento e degli effetti di dissociazione.

Per quanto riguarda ai composti unici e definiti, ed in cui perciò non istà in nostro potere di aumentare o diminuire le quantità dei materiali che dovranno fra loro reagire, l'ossigeno può trovarsi ora sufficiente od anche in eccesso, ora inferiore al bisogno, e ciò indipendentemente dalle condizioni pratiche in cui ha luogo l'esplosione. Citiamo, ad esempio, il fulmicotone e la nitroglicerina; nel primo (quantunque si abbia raggiunto il massimo di nitrazione di cui è capace la molecola organica) l'ossigeno, come ben lo dimostra la formola della cellulosa trinitrica, non è sufficiente alla combustione totale degli elementi combustibili, a trasformare cioè tutto il carbonio in acido carbonico e l'idrogeno in acqua. Così, i prodotti della combustione di tal composto saranno necessariamente complessi, il numero e la natura loro cambierà colle condizioni di temperatura, di pressione, di lavoro meccanico, ecc. La nitroglicerina, invece, la cui formola è $C^6H^5(AzO^6H)^3$, gode della proprietà eccezionale di contenere più ossigeno di quanto ne occorra per bruciarne compiutamente gli elementi combustibili. In tal caso, può il chimico prevedere, anche *a priori*, quali saranno i prodotti finali della reazione, e ciò indipendentemente dalle condizioni pratiche in cui ha luogo la combustione. Non è pertanto senza motivo se la nitroglicerina è reputata la più energica fra le sostanze esplosive.

Nel caso in cui la natura dei prodotti della esplosione non può essere prevista con certezza, si potrà determinarla col mezzo di analisi speciali, le quali però non hanno valore che per quella somma di condizioni in cui ha luogo l'esplosione ed a cui l'analisi si riferisce.

3° La quantità di calore sviluppato può essere determinata coll'esperienza, ovvero si può calcolare facendo astrazione dagli effetti meccanici, tutte le volte che le reazioni sono conosciute con certezza. Il lavoro massimo che la sostanza esplosiva può ingenerare è direttamente proporzionale al calore prodotto.

4° Il volume dei gas sviluppati (ridotto a 0° ed a 0m,760) può altresì essere determinato coll'esperienza, oppure calcolato, allorchè la reazione è perfettamente conosciuta. La pressione sviluppata da un peso determinato della materia esplodente in una capacità costante sta in ragione del volume dei gas e della loro temperatura; partendo da codesta base si potranno dedurre le pressioni successive che si producono in una capacità variabile, come quella di un'arma da fuoco. Osserveremo tuttavia essere quasi impossibile calcolare con un certo grado di approssimazione il volume dei gas nell'istante dell'atto esplosivo, il qual volume sarà tanto più necessario da determinare coll'esperienza diretta e per cadun caso speciale, in quanto che molteplici sono le cause che tendono nel tempo stesso a modificarlo, fra le quali citeremo in primo luogo i fenomeni della *dissociazione*. A tutto questo s'aggiunga che le leggi

di Gay-Lussac e di Mariotte perdono ogni loro valore quando trattasi di gas compressi a più migliaia di atmosfere.

Berthelot, valendosi in parte di dati raccolti nelle numerose sue esperienze, ed in parte giovandosi delle preziose determinazioni calorifiche di Favre e di Silbermann, riunì nella tavola seguente i due dati di maggior importanza per istabilire la forza e le proprietà meccaniche comparative dei composti esplosivi più conosciuti.

Natura della materia esplosiva	Quantità di calore sviluppato per chilogrammo	Volume dei gas prodotti	Prodotto dei due numeri che può servire come termine di comparazione fra le pressioni relative
Polvere da caccia	641000	0mc,216	139000
» da guerra	608000	0, 225	137000
» da mina	510000	0, 173	88000
» con eccedenza di nitro	673000	0, 111	75000
Polvere a base di nitrato di soda	764000	0, 248	190000
» di clorato di potassa	972000	0, 318	309000
Cloruro d'azoto	316000	0, 370	117000
Nitroglicerina	1320000	0, 710	939000
Pirossilina	590000	0, 801	472000
» mista con nitrati	989000	0, 484	480000
» » clorati	1420000	0, 484	680000
Acido picrico	687000	0, 780	536000
» misto a nitrato di potassa	923000	0, 408	376000
» » a clorato di potassa	1424000	0, 408	582000
» » ad ossido di piombo	126000	0, 120	150000
» » ad ossido di rame	407000	0, 270	109000
» » ad ossido d'argento	262000	0, 116	29000
» » ad ossido di mercurio	190000	0, 212	40000
Picrato di potassa	578000	0, 585	377000
» » misto a nitrato	852000	0, 337	286000
» » misto a clorato	1422000	0, 337	478000

Delle cause che possono determinare l'infiammazione di un composto esplosivo. — Le condizioni nelle quali può prodursi la decomposizione rapida di un composto esplosivo sono diverse: molti deflagrano pel calore, taluni per un'azione meccanica, cioè per urto o per fregamento, altri pel contatto di una determinata sostanza, altri, per ultimo, non esplodono che sotto l'impulso di un'esplosione vicina.

Così, la polvere ordinaria e le polveri a base di picrati difficilmente esplodono colla percussione; sempre, invece, pel calore; il nitrato d'etile e di mercurio, scoperto da Sobrero e Selmi, esplode pur esso ad una determinata temperatura, mentre è insensibile affatto alle azioni meccaniche. Esplodono invece per urto o fregamento le miscele tutte contenenti clorato di potassa, il cloruro e l'ioduro d'azoto, i derivati organici per nitrazione, i picrati di rame, di piombo, d'argento, il fulminato di mercurio e la maggior parte degli azoturi e degli acetiluri metallici. Il semplice contatto dell'essenza di trementina o di un metallo in limatura od in minuti frantumi è capace di far esplodere istantaneamente il cloruro di azoto. Abbiamo finalmente talune sostanze esplosive le quali divampano bensì più o meno vivamente quando loro si avvicina un corpo acceso, ma che propriamente non esplodono tranne in seguito alla esplosione di un altro corpo con cui trovinsi a contatto; tali sono la nitroglicerina, la dinamite, il fulmicotone compresso, ecc. Tale curiosa particolarità fu per la prima volta segnalata dall'ingegnere svedese A. Nobel, il quale osservò che per far detonare la dinamite occorreva innescarla con fulminato di mercurio.

Abel, in seguito, studiò e svolse questa prima ed isolata nozione, e la memoria che ebbe a pubblicare

Digitized by Google

in proposito accenna a fatti curiosissimi e inaspettati.

La detonazione della pirossilina può succedere in condizioni ben differenti, secondo che il prodotto è in bioccoli, ovvero in istato di materia compressa; in bioccoli esplode ad una temperatura che può variare da 165 a 178°; fortemente compressa ed esposta all'aria, la temperatura suddetta non vi determina più che una combustione lenta; esplode, invece, se trovasi chiusa in un involucro resistente. La quale esplosione sarà violentissima ed accompagnata da effetti distruttori identici a quelli prodotti dalla nitroglicerina, se l'accensione è indotta per mezzo di una piccola carica di fulminato di mercurio; lo stato di addensamento in detto caso è indispensabile, giacchè se la materia fosse in bioccoli, sarebbe dispersa quasi senza bruciare dalla detonazione dell'innesco fulminante. Non tutte le sostanze fulminanti sono, d'altronde, ugualmente efficaci a determinare l'esplosione della pirossilina; essa resiste, infatti, alla detonazione dell'ioduro d'azoto, il quale è pure fra le materie esplosive conosciute, una delle più sensibili e delle più potenti ne' suoi effetti. Abel collocò con precauzione piccole quantità d'ioduro d'azoto sopra dischi di pirossilina compressa, determinò l'accensione della materia innescante toccandola con lunga bacchetta, e ripetendo più volte l'esperienza osservò che l'esplosione dell'innesco limitavasi, in ogni caso, a disaggregare più o meno la pirossilina, proiettandone i frammenti incombusti a poca distanza. Nè miglior esito ottenne impiegando il cloruro d'azoto, avendogli l'esperienza dimostrato che solo impiegando 3gr,5 di codeste sostanze arrivava poche volte a determinare l'esplosione di una carica ordinaria di pirossilina compressa.

Ecco pertanto due corpi considerati a giusto titolo come esplosivi di straordinaria potenza, che sono incapaci, a meno d'impiegarli in dose elevata, di comunicare l'esplosione alla pirossilina; ed incapaci a tal bisogna si mostrarono ancora e le miscele a base di clorato e di picrato di potassa, e la stessa composizione degli inneschi per fucili da munizione, composta di fulminato di mercurio commisto a nitrato di potassa od a polverino; ma l'esplosione della pirossilina avvenne sempre quando faceva esplodere in prossimità della medesima una piccola carica di fulminato di mercurio (0gr,324) non commista con verun'altra sostanza.

La nitroglicerina divide, sotto tal riguardo, alcune delle proprietà del coton-polvere; è ben più difficile di farla detonare pel contatto di un corpo incandescente, che quando se ne provoca l'accensione con una piccola carica di polvere. Quanto alla dinamite, ognun sa essere indispensabile, onde farla detonare, il farvi esplodere in vicinanza una piccola carica di fulminato di mercurio.

Dopo aver esposti i risultati delle sue interessanti esperienze, Abel aggiunge: « Ci troviamo naturalmente condotti ad indagare se nella commozione o, se vuolsi, nella potente vibrazione prodotta da certe detonazioni non abbiavi alcun che di particolare, una qualche azione speciale distinta dalla forza meccanica prodotta dall'esplosione stessa, ed il cui uffizio consisterebbe nel provocare in una sostanza esplosiva una decomposizione molecolare istantanea, cui terrebbe dietro il fenomeno della esplosione; nel modo stesso che certe vibrazioni musicali provocano vibrazioni sincrone in certi corpi, mentre sono senza azione sopra taluni altri. E per quella ragione che si può determinare la decomposizione chimica di non poche sostanze esponendole all'influenza di speciali onde luminose, sembra che certe esplosioni siano, a loro volta, accompagnate da vibrazioni potenti così, da sconvolgere l'equilibrio chimico di taluni corpi, determinando repentinamente la loro disaggregazione molecolare, e ciò nel mentre stesso che altre esplosioni capaci di sviluppare una forza meccanica uguale od anche superiore non producono alcun effetto.

« La forza meccanica ingenerata dall'esplosione di 2gr,23 di cloruro d'azoto oltrepassa di molto quella che nasce dalla detonazione di 0gr,32 di fulminato di mercurio; malgrado ciò, è d'uopo impiegare le due materie nelle proporzioni sopra indicate per produrre sulla pirossilina azioni equivalenti. Onde ottenere il risultamento desiderato mediante il cloruro d'azoto, è pertanto necessario si accresca di molto la sua forza meccanica, aumentandone, comparativamente al fulminato di mercurio, le proporzioni.

« Similmente, la nitroglicerina, la cui esplosione ingenera una forza meccanica uguale, per lo meno, a quella del fulminato di mercurio, è incapace di determinare l'esplosione della pirossilina, anche in dose sessantacinque volte superiore a quella del fulminato di mercurio, che ne determina con sicurezza la detonazione.

« Tali fatti non dimostrano forse che esiste una differenza fondamentale nel carattere delle commozioni, o, se vuolsi, delle vibrazioni prodotte nella esplosione delle due sostanze? »

Abel conchiude le sue considerazioni teoriche emettendo l'ipotesi seguente: « Una determinata esplosione è sempre seguita da vibrazioni: se avvi sincronismo fra queste vibrazioni e quelle che produrrebbe, quando detona, una sostanza esplosiva, trovantesi a non grande distanza, avviene, per siffatta correlazione, che quest'ultima tende naturalmente ad assumere identico stato. Se, per contro, le vibrazioni vestono carattere diverso, la forza meccanica ingenerata dall'esplosione del primo corpo non trova nel secondo che un ausiliare debole o

inerte; si è costretti allora, onde provocare l'esplosione di quest'ultimo corpo, d'impiegare il primo in proporzioni molto più considerevoli, di determinare, in altri termini, una detonazione molto più vigorosa ».

Siffatte interpretazioni troveranno certamente non pochi oppositori, ed infatti l'introduzione di forze speciali nella scienza a misura che veniamo a trovarci in fronte di nuovi fatti inesplicabili colle nostre conoscenze attuali, è contrario affatto agli sforzi che da ogni parte si van facendo onde ridurre quanto più si può il numero degli agenti fisici che esercitano la loro influenza sui corpi ponderabili; noi pertanto non adotteremo le idee del chimico inglese che come una interpretazione provvisoria, alla quale novelle e forse non lontane ricerche sostituiranno una teoria meno esigente (Deherain).

Per ora basti il conoscere non essere indifferente nella pratica il determinare l'esplosione di un corpo piuttosto con questo o con quell'innesco. Il fulmicotone, introdotto in un fornello di mina, produrrà ben maggior effetto utile quando sia infiammato a mezzo di un innesco fulminante che quando vi si comunichi l'accensione con una miccia ordinaria. Tutti sanno che una fra le operazioni più pericolose nell'arte del minatore è la chiusura ermetica delle cavità contenenti la polvere; si muniscono bensì gli operai di bacchette di rame, affine di evitare la produzione delle scintille sprizzanti dall'urto del ferro contro i materiali silicei; ma cotali misure di prevenzione sono per lo più rese illusorie dai minatori stessi, che mirano essenzialmente a far presto, donde le non rare disgrazie dovute allo infiammarsi del fornello di mina durante l'apposizione dello stoppaccio. Cotesto lavoro penoso e non scevro di pericoli può essere soppresso quando s'infiammi una carica di pirossilina mediante una cassula di fulminato di mercurio; in tal caso l'effetto distruttore è identico, sia che il fornello di mina rimanga aperto, sia che venga ermeticamente chiuso. Piccole cariche di pirossilina o di dinamite, semplicemente disposte sulla superficie di massi enormi di rocce durissime, oppure liberamente introdotte nelle loro cavità naturali, od in piccole aperture incavate in pezzi di fondita di grandi dimensioni, sono sufficienti a mandare in pezzi gli uni e gli altri, con uguale effetto utile che se le cariche fossero state chiuse nel centro della massa e vi si fosse comunicata l'accensione con una miccia ordinaria.

In aggiunta alle cose finora esposte, non crediamo superfluo di riassumere nella tavola seguente i risultati di alcune nostre esperienze, colle quali ci proponemmo di stabilire con un certo grado di esattezza il grado termometrico capace d'indurre la deflagrazione o la detonazione di alcune sostanze esplosive.

Natura della sostanza o della miscela esplosiva	Temperat. all'istante dell'esplosione
Clorato di potassa con solfuro d'antimonio	275°
» con solfuro di potassio.	147
» con solfocianuro di mercurio	170
Nitrato d'etile e di mercurio	180
Polvere bianca di Augendre in grani. .	245
» » in polv. fine.	218
Cellulosa trinitrica (pirossilina) . . .	177
» binitrica	135
Dinamite	188

Le materie esplosive in ordine al loro impiego nell'arte militare. — Importanti ricerche furono da qualche tempo intraprese e tuttora si proseguono, sia allo scopo di migliorare e regolare la forza esplosiva della polvere da guerra comune, sia per venire all'applicazione di altre sostanze esplosive.

L'impiego ora invalso di grosse artiglierie che lanciano proietti di oltre a 100 chilogr. ha dimostrato la necessità di attenuare la violenza e la rapidità di esplosione della polvere, nelle forti cariche necessarie a comunicare una velocità ed una precisione sufficienti a proietti di sì enorme peso. Le esperienze a tale scopo dirette condussero, da una parte, all'adozione di polvere a grossi grani, e dimostrarono, dall'altra, la necessità di modificarne il dosamento, e di eliminare affatto, nella sua fabbricazione, i carboni idrogenati (*charbon roux* dei Francesi), che essendo di troppo infiammabili, comunicano alla polvere qualità distruttive.

Ai grani si diedero dapprima forme irregolari, ma essendosi in seguito riconosciuto che dalla irregolarità della forma derivava altresì una tal quale irregolarità negli effetti, e che d'altronde non era poi di troppo difficile fabbricazione una polvere a grani grossi e regolari, fu adottata da quasi tutte le potenze militari, e da noi segnatamente, una polvere speciale per le artiglierie di grosso calibro. I grani della nuova polvere sono piccoli cubi di 8 a 11 mill. di lato, del peso di 2 gr. circa, i quali si ottengono col tagliare dapprima le stiacciate di polvere compressa in tanti prismi, e col suddividere poscia tali prismi in dadi. La densità assoluta di siffatta polvere varia fra 1,78 a 1,80.

Quanto al dosamento, convien dire che la pratica l'abbia, in tal circostanza, importato sulla teoria. Ognun sa, infatti, che il dosamento ordinario (nitro 75, zolfo 12,50, carbone 12,20) corrisponde, poco presso, alle proporzioni teoriche necessarie a produrre la maggiore azione possibile del salnitro sul carbone, cioè la totale conversione di esso in acido

carbonico, e che la quantità del solfo è pure la più acconcia a produrre il maggiore sviluppo di calore e di pressione.

Da esperienze tuttavia che si eseguirono recentemente in Inghilterra fu riconosciuto vantaggioso di diminuire la dose dello zolfo, aumentando, per contro, quella del carbone. Ed è appunto in seguito delle accennate esperienze che venne adottato colà e poscia anche da noi, per la polvere a dadi delle artiglierie di gran potenza, il dosamento seguente: nitro 75, solfo 10, carbone 15.

Durante gli ultimi quindici anni si addivenne a numerosi tentativi allo scopo di sostituire alla polvere da guerra ordinaria altre sostanze esplosive, ed in ispecie il fulmicotone, la causa del quale, malgrado le infelici prove fatte in Austria, non può considerarsi finora come perduta. È soprattutto per cura del Governo inglese che si proseguono tuttodì le esperienze per l'applicazione di tal sostanza alle artiglierie grosse e piccole ed alle armi portatili.

L'azione così energica del clorato di potassa sui corpi facilmente ossidabili e l'enorme rapidità e la grande violenza di esplosione di tutte le miscele che lo contengono, formano altresì, da qualche anno, l'oggetto di perseveranti ricerche in vista dell'applicazione di dette sostanze a produrre forza meccanica per uso di guerra. Speciali miscele di clorato con resina, noce di galla polverizzata, zucchero, prussiato di potassa, licopodio, ed altre sostanze di natura o di origine vegetale furono proposte ed anche applicate in talune circostanze, in cui si mira anzitutto alla rapidità ed alla violenza dell'esplosione, come per l'abbattimento di muri, o di palizzate, per la preparazione di mine sotterranee o subacquee, ovvero pel caricamento dei proietti esplodenti. Ma, di fronte ai gravi inconvenienti che trae con sè l'impiego dei composti a base di clorato di potassa, l'artiglieria di terra e di mare ritiene ormai siccome assolutamente inapplicabili a' suoi bisogni tutte le miscele che devono la loro azione esplosiva al suddetto sale.

Tuttavia è generalmente riconosciuta la necessità di una sostanza esplosiva pel caricamento delle granate, la quale, più potente della polvere, possegga la proprietà di dividere queste nel maggior numero possibile di pezzi, senza tuttavia frantumarle troppo minutamente. Ora pare che le qualità richieste per siffatta bisogna risiedono in tutta la maggior estensione nelle polveri a base di picrato di potassa o di ammoniaca. Abel, che sottopose recentemente a numerose esperienze i due suddetti picrati, ebbe ad osservare che il picrato d'ammoniaca sarebbe preferibile a quello di potassa. Il sale d'ammoniaca, infatti, scaldato sulla fiamma, fonde, si sublima e brucia senza indizio di esplosione, mentre che, in identiche circostanze, il sale di potassa esplode. Quest'ultimo, inoltre, esplode ancora, e con violenza, se vien percosso fra ferro e ferro, mentre è molto difficile il determinare collo stesso mezzo l'esplosione del picrato d'ammoniaca.

È d'uopo notare però che la proprietà esplosiva è, si può dire, distrutta affatto nei due casi, quando vi si mescola una certa quantità di nitrato di potassa. L'azione distruttiva delle polveri a base di picrato di potassa o di ammoniaca fu riconosciuta inferiore a quella del fulmicotone, della nitroglicerina e della dinamite, ma superiore a quella delle polveri; ora, tali proprietà soddisferebbero appunto allo scopo sopra indicato, il caricamento, cioè, dei proietti esplodenti.

Quanto all'impiego della dinamite per uso di guerra, vedasi quanto fu detto in ordine a tal sostanza nell'articolo DINAMITE. E così rimandiamo il lettore, desideroso di ulteriori particolari riguardo alle diverse sostanze esplosive, agli articoli ad ognuna di esse relativi.

Dati sulla composizione di alcune speciali miscele esplosive. — Crediamo tuttavia necessario di accennare qui sommariamente ad un certo numero di miscele o prodotti esplosivi, che, quantunque riconosciute capaci in taluni casi di applicazione alle armi da fuoco, allo scoppio di proietti cavi o nelle mine, non vestono tuttavia sufficiente carattere d'individualità da meritarsi di essere trattate in altrettanti articoli speciali.

Polvere bianca o tedesca di Augendre. — Si compone di clorato di potassa, di ferrocianuro di potassio e di zuccaro. In seguito agli esperimenti a cui fu sottoposta parecchi anni or sono, essa fu dichiarata impropria a surrogare la polvere ordinaria. Dopo quell'epoca diverse polveri composte degli stessi elementi furono successivamente proposte e sperimentate vuoi per le armi, vuoi per le mine e per lo scoppio dei proietti cavi. La più recente polvere bianca che noi conosciamo è la seguente.

Polvere di Reweley da Reading. — È una polvere impalpabile che ha quasi l'aspetto della magnesia. La sua forza propulsiva (il signor Reweley se ne serve per la caccia) è di circa un terzo superiore a quella della polvere ordinaria. L'esplosione non produce nè fiamma nè fumo alla bocca dell'arma. L'inventore la propone per tutti gli usi militari. In dieci anni di esperienza sembra che essa non abbia cagionato mai alcun sinistro. La sua composizione, per quanto ci consta, è la seguente:

Clorato di potassa	48 p.	(in peso)
Ferrocianuro di potassio . .	29 »	»
Zuccaro in pane (di bella qualità)	23 »	»

Per fabbricarla si fa seccare il ferrocianuro in una grande cucchiaia di ferro finchè sia bianco al pari del clorato. Gli ingredienti sono quindi ridotti,

separatamente, in polvere fina, e da ultimo esattamente mescolati passandoli insieme attraverso ad un setaccio di forma tronco-conica, senza ricorrere alla triturazione.

Per piccole quantità il signor Reweley si serve di un mortaio e di un pestello di Wedgwood perfettamente mondi ed asciutti. L'operazione dura appena qualche minuto e, mediante le precauzioni opportune, essa non espone a nessun pericolo.

Il caricamento delle armi da fuoco si fa, con la polvere Reweley, come con la polvere ordinaria; lo stoppaccio che vi si sovrappone dev'essere calcato con un corpo solido ma non molto duro. Una cassula d'innesco ordinaria serve a produrre l'esplosione.

Questa polvere fabbricata in iscala alquanto vasta può costare all'incirca lire 215 per 100 chilogr.

Polvere di Schultze. — Poco tempo dopo la scoperta del cotone fulminante il capitano Schultze dell'artiglieria prussiana produsse la sua polvere di segatura di legno, la quale deve la sua proprietà caratteristica principalmente ad una sostanza ossigenante che essa contiene in notevole proporzione. Per preparare la polvere di Schultze, si purga diligentemente la segatura da ogni traccia di materia resinosa, si fa macerare in un miscuglio di acidi azotico e solforico. Ciò fornisce un prodotto, la cui forza esplosiva è debolissima, e che può quindi esser conservato senza grave pericolo fino al momento in cui si tratta di servirsene. Allora se ne compie la preparazione impregnando la segatura di certi nitrati e si ottiene un composto che detuona violentemente a 196°.

Polveri di Erhardt. — Sono di tre specie, secondo l'uso a cui si destinano, e composte come segue:

Per le mine	Per i cannoni	Per proietti cavi
—	—	—
Clorato di potassa 1 parte (in peso)	Clorato di potassa 1 parte	Clorato di potassa 1 parte
Nitrato di potassa 1 » »	Nitrato di potassa 1 »	Tannino 1 »
Tannino o catecù 2 » »	Tannino 1 »	
Carbone di legna 4 » »		

(La loro invenzione è altresì rivendicata da Horsley).

Polvere di Horsley. — È una miscela di clorato di potassa col terzo del suo peso di noce di galla. Gli ingredienti, ridotti separatamente in polvere impalpabile e passati ad uno staccio metallico finissimo, sono conservati divisi. Quando occorre servirsene, la miscela si opera con facilità e sicurezza facendoli attraversare insieme una serie di stacci di crine disposti l'uno al di sopra dell'altro e mossi da un meccanismo. Gli esperimenti eseguiti dimostrarono che la polvere di Horsley è considerevolmente più dilaniatrice che l'ordinaria. Riscaldata a 221° essa deflagra.

Polvere di Neumeyer (detta *inesplosibile*). — L'inventore signor Gustavo Adolfo Neumeyer di Taucha (Sassonia) la chiamò inesplosibile, per la sicurezza che essa possiede nella preparazione e nei magazzini. La sua energia non si sviluppa che quando è formata in carica e ben stivata; in questa condizione poi essa supera di molto l'ordinaria polvere da cannone. Il signor Neumeyer ha già fondato in Germania importanti manifatture della sua polvere, delle quali una ad Altenburg.

Sebbene la polvere di Neumeyer differisca dall'ordinaria non meno nel colore che nell'azione, essa si compone però, al pari di questa, di salnitro, zolfo e carbone, senza veruna aggiunta. Tutto il segreto delle proprietà che la distinguono sta nelle proporzioni dei componenti e nel modo di aggregarli. Solo si sa che è scemata la dose dello zolfo. La preparazione varia, del resto, secondo che la polvere è destinata alle mine o agli usi militari. Detta polvere dopo essere stata bagnata riprende coll'essiccamento le sue qualità, quantunque essa non sia protetta contro l'umidità da nessuna specie di vernice o vetrificazione. Essa può inoltre venir ridotta in polvere impalpabile senza che ne rimanga scemata l'energia.

Come esempio della sua *inesplosibilità* citeremo un fatto (*Moniteur scientifique* del dott. Quesneville, 1869, p. 362). Nel dicembre 1866 fu costrutto, appositamente per esperimentarla, un casotto quadrato in muratura di mattoni, avente 2 metri di lato, coperto di ardesie, con due canne di camino di 0m.12 di diametro. Vi si collocarono nell'interno 16 chil. di polvere di Neumeyer (una metà di quella preparata per le mine e l'altra metà di quella per l'artiglieria) e le si comunicò il fuoco. Un'immensa vampa si sfogò per i camini; la polvere fu tutta bruciata e non fu smosso nè un mattone, nè un'ardesia. Dopo aver lasciato raffreddare le pareti e il pavimento, si dispose su di esso 1chil., 1/2 (sic) di polvere ordinaria, la quale, fatta esplodere, rovinò compiutamente il casotto.

Una serie di altre esperienze nelle mine dimostrò poi che a volume eguale (il peso specifico della polvere di Neumeyer è di un sesto minore di quello dell'ordinaria) è incontrastabilmente più potente che la ordinaria.

Polvere di Brugère. — Il signor di Brugère, ufficiale d'artiglieria francese, inventò una polvere suscettiva

Digitized by Google

di varie applicazioni a seconda della varia proporzione fra i due suoi componenti: il picrato di ammoniaca e il nitrato di potassa. Quella ch'egli riconobbe più adatta all'uso nelle armi si compone di 54 parti in peso di picrato e di 46 parti di nitrato. Questa polvere detona al contatto di un corpo infiammato e non per l'azione degli urti.

Scaldata lentamente a bagno di sabbia fino a 150° assume una tinta giallo-ranciata, ma non subisce altre alterazioni. Crescendo gradatamente il calore, a 190° sviluppa vapori gialli di picrato di ammoniaca; a 300° il salnitro fonde; a 310° il composto esplode. Formandone una stiacciata, questa brucia con velocità di 0m,066 (1) per minuto secondo, cosicchè la sua velocità di combustione è all'incirca la metà di quella della polvere ordinaria in condizioni identiche. Il signor Brugère, dopo quattro mesi di esperimenti eseguiti ora nel suo laboratorio, ora al poligono di Grenoble, ha creduto poter conchiudere che la sua polvere possiede sull'ordinaria i vantaggi seguenti:

a) Maggiore omogeneità e quindi maggiore regolarità negli effetti (essa è composta di due sole sostanze, le quali cristallizzando facilmente possono essere ottenute in istato di grande purezza).

b) Minore igrometricità; 2 gr. di questa polvere, essiccati preventivamente con molta cura, assorbirono 0gr.,007 d'umidità, mentre 2 gr. di polvere ordinaria in condizioni identiche ne assorbirono 0gr.,025.

c) Il residuo della combustione è minore assai di quello della polvere ordinaria (ad effetto uguale è minore di un quarto circa). Questo appare evidente se si consideri che il solo corpo fisso il quale entra nella composizione della polvere di Brugère è la potassa. E per tal motivo appunto i prodotti gasosi della combustione di questa polvere occupano un volume che è circa due volte e mezzo quello dei prodotti gasosi della polvere ordinaria.

d) Nell'esplosione non si sviluppano odori, e il poco fumo che apparisce è vapore acqueo prodotto dalla combinazione dell'idrogeno allo stato nascente coll'ossigeno atmosferico.

e) Non intacca i metalli.

Polvere di Pertuiset. — Questa polvere è il risultato delle ricerche del signor Pertuiset, cacciatore di leoni, oriundo svizzero, che si era proposto di ottenere pallottole esplodenti, le quali avessero un'azione micidiale, qualunque fosse la parte del corpo in cui l'animale ne rimanesse ferito. Il suo ritrovato non tardò a passare dal campo della caccia alle belve in quello delle applicazioni militari al caricamento di proietti destinati ad incendiare, a far saltare i cassoni di munizioni. Che tale intento fosse anche troppo ottenuto lo farebbe credere l'opinione diffusa che codesta scoperta fu, se non causa, almeno impulso efficace alla convenzione internazionale di Pietroborgo (1868), dove le potenze firmatarie s'impegnarono a non far uso di proiettili esplosivi di un peso inferiore a 0chil.,400. Esperienze numerose erano state eseguite in Francia, in Russia, in Austria e in Italia. Da quanto fu pubblicato sui risultati di tali studii apparirebbe che la polvere di Pertuiset brucia lentamente e a guisa di razzo all'aria libera ed anche in granate aperte (cioè senza spoletta); essa non detona nell'urto per la semplice caduta di granate cariche da altezze limitate (6 metri) anche su corpi durissimi, quali, ad esempio, le piastre di corazzatura; non presenta pericoli se maneggiata da persona esperta, perchè l'inventore stesso, senza grandi precauzioni, adoperava, per stivarla nelle granate che egli caricava, una bacchetta di legno, sulla quale batteva violenti colpi con un mazzuolo; la sua igrometricità non differisce gran fatto da quella della polvere ordinaria; riscaldata lentamente sopra un bagno d'olio, essa detuona a 147°. Ma le pallottole cariche di detta polvere lanciate con armi da fuoco scoppiavano al menomo urto, anche quando la loro velocità non poteva più essere considerevole (come nel caso del tiro a 1000m col fucile di Chassepot), o quando il corpo urtato non presentava maggior resistenza che le sottili assicelle di pioppo, il pane, le terre smosse di recente, ecc. Da quanto riportarono i giornali russi, la proprietà caratteristica di questi proiettili che detonavano sparati anche contro semplici diaframmi di tela, era dovuta alla composizione speciale della polvere, resa sensibilissima dall'accrescimento di temperatura prodotto dalla vampa dello sparo, accrescimento sostenuto dall'attrito dell'aria contro la pallottola, onde, rimanendo il preparato in condizioni di estrema tensione chimica, l'urto più leggero ne provocava lo scoppio. L'inventore ha serbato il segreto sugli ingredienti e sul modo di aggregarli, e quanto se ne conosce è frutto di semplici induzioni, poichè non vennero, che si sappia, nè pubblicate nè intraprese analisi.

Egli è fuor di dubbio però che nessun preparato di simil genere ha sin qui raggiunto in grado così eminente lo scopo propostosi dall'inventore, e che, anche senza l'addizione, da taluno suggerita, di sostanze deleterie (le quali ne accrescerebbero il peso e il volume, complicandone forse svantaggiosamente la composizione) lo scoppio di proietti carichi di essa polvere produrrebbe nelle casematte e nelle batterie

(1) Questa di bruciar lentamente è proprietà caratteristica del picrato d'ammoniaca. Mescolando 25 parti di picrato d'ammoniaca con 67 di nitrato di barita e 8 di solfo, si ottiene una polvere lentissima (velocità di combustione $^1/_{20}$ di quella della polvere ordinaria) che brucia con poco fumo, senza odore, e spande una fiamma eccessivamente viva, di una bella tinta verde. (Parone).

Digitized by Google

coperte dei bastimenti, oltre ai formidabili effetti meccanici, quello non meno decisivo di viziarne l'aria e renderle inabitabili.

Cartuccie di Hochstädter. — Queste che portano il nome del loro autore, chimico tedesco, il quale le inventò or sono circa dodici anni, si preparano nel modo seguente:

Si forma una pasta di clorato di potassa, carbone in polvere finissima, poco solfuro d'antimonio, amido (o gomma o mucilagine) ed acqua quanto basta per dare al tutto la consistenza di una poltiglia perfettamente omogenea. In questa si tuffano quindi liste di carta senza colla, le quali devono ritenerne su entrambe le faccie una patina non troppo sottile, e vengono poscia arrotolate su se stesse e poste a seccare. Ne risultano piccoli cilindri compatti e duri che costituiscono la materia esplosiva. L'esplosione nell'aria è violenta al contatto di corpi infiammati o roventi; la forza propulsiva nelle armi da fuoco, superiore a quella della polvere ordinaria. Inoltre codeste cartuccie non hanno dimostrato tendenza ad esplodere sotto le più forti percussioni. Ciò non di meno, non potendosi fare assegnamento sopra una completa uniformità d'azione nelle armi da fuoco, esse vennero escluse dagli usi pratici. Sul principio del 1866, modificate dal signor Reichèn, fecero una nuova apparizione e diedero in esperimenti di tiro favorevoli risultati, malgrado i quali non consta che esse abbiano ricevuto pratica applicazione.

Dualina. — È una polvere giallo-bruna, costituita di segatura nitrificata e di nitroglicerina, racchiusa in cartucce e che si maneggia come la polvere ordinaria. Accesa all'aria, brucia senza esplosione; entro cavità debolmente chiuse non esplode se non mediante urto violento, però compressa e serrata nei fori esplode come la polvere mediante miccia o razzi. Anche a bassa temperatura e non compressa nè chiusa entro cavità può esplodere mediante innesco di fulminato di mercurio. La dualina non si altera al freddo, l'umidità non la guasta, che anzi aumenta la sua efficacia. I suoi vantaggi principali sono: la sua potenza di schiantamento, la sua facile accendibilità, quando sia compressa in fori, ed il notevole risparmio che ne risulta per la mano d'opera, il tempo ed anche per la convenienza economica, sebbene costi molto di più della polvere. Costa meno però di fronte alla dinamite, ed è meno di questa dannosa alla salute dei minatori, per la minor quantità di nitroglicerina che contiene. Se il costo a fronte della dinamite è minore, è anche minore tuttavia la sua efficacia, come pure è minore la sua sensibilità agli urti e alle scosse.

La *dualina* è fabbricata a Charlottenburg dal suo inventore Dittmar, e stando ad una notizia pubblicatane dall'*American Artisan*, si adopera per la sua fabbricazione la segatura dei legni dolci, come pino o pioppo, trattata con acidi, bollita in una soluzione di soda e poscia mescolata con diverse proporzioni di nitroglicerina. La *dualina* si dispone, al pari della dinamite, in cartucce lunghe da 150 a 205 millimetri, di carta molto robusta, onde evitare che i minatori tocchino tale sostanza così velenosa, ed anche per risparmio di tempo, chè la preparazione delle cartucce procede più rapidamente cogli operai pratici delle officine che non coi minatori. Codesto materiale è molto appropriato per le cave di carbon fossile, quando si facciano fori di poca ampiezza.

Le esperienze fatte in questi ultimi tempi colla dualina nella Slesia superiore, nei pozzi Börsig e Biskupitz ed in altre località dimostrarono che essa dà eccellenti risultati nella estrazione del carbon fossile, e che può con vantaggio impiegarsi anche nelle miniere di sal gemma. Nelle citate esperienze ed anche in molte altre eseguite in cave di pietra, la dualina si dimostrò convenientissima per l'efficacia, buon prezzo ed innocuità dei prodotti gasosi residui, per cui anch'essa gioverà a sempre più diffondere i preparati di nitroglicerina.

Anche le prove fatte da Pfeiffer per verificare la sensibilità della dualina alle scosse ed agli urti diedero risulati favorevoli. Egli pose 6 chilogrammi di dualina in cartucce in una piccola botte, e la lasciò cadere da altezza considerevole. La botte e le cartucce si ruppero, ma non si manifestò esplosione di sorta. Un risultato simile si ottenne legando tre cartucce lunghe 125 mill. ad una pietra di 10 chilogr. e lasciandole cadere da altezza di 4m,71 a 5m,65. Quattro cartucce poste sopra una pietra ed accese con miccia ordinaria da una parte, e dall'altra una certa quantità di dualina in polvere chiusa in una scatoletta metallica sopra un mucchio di bragia, abbruciarono, sviluppando molto fumo, ma senza esplodere. Col fuoco libero o con scintille la dualina si accende ed abbrucia senza esplosione sviluppando molto fumo, nel quale però Pfeiffer non riconobbe vapori nitrosi come si sviluppano nella dinamite. La dualina riscaldata sopra una lastra metallica brucia tranquillamente. Posta a strato sottile sopra un'incudine e battuta con martello di ferro esplode; ma ma l'esplosione è limitata al punto colpito col martello. Battendo con martello di legno riesce impossibile produrne l'esplosione.

Secondo Pfeiffer, la dualina è del 50 per 100 più debole della dinamite: ha però il vantaggio di poter essere accesa ed esplodere anche a bassa temperatura, ciò che non si può fare colla dinamite. La dualina congelata può, come la dinamite, essere pericolosissima; in una prova fatta con quella, un assistente voleva praticare un foro in una cartuccia per introdurvi l'innesco; l'esplosione ebbe luogo, e lo ferì in una mano così che dovette essere amputata.

Secondo Trauzl, la dualina si compone approssimativamente di 50 parti di nitroglicerina, 30 di segatura di legno e 20 di salnitro, ed è preferibile alla dinamite perchè meno pericolosa al fuoco, alle azioni meccaniche ed alle basse temperature. La segatura di legno assorbe meno la nitroglicerina, per cui, secondo l'autore suddetto, devesi impiegare nella fabbricazione delle cartucce carta molto più robusta che per la dinamite. Egli crede inoltre, oppostamente a Pfeiffer, che i prodotti gasosi della sua combustione siano più dannosi di quelli lasciati dalla dinamite, perchè, trovandosi nella dualina maggior quantità di carbonio, deve svilupparsi una maggior quantità di ossido di carbonio.

Litofrattore. — Il litofrattore migliorato dai fratelli Krebs e C. di Deutz consiste, secondo Trauzl, di una polvere nera formata di sabbia, salnitro e carbone fino imbevuto di nitroglicerina. Le proporzioni sono all'incirca le seguenti: 52 per 100 di nitroglicerina, 30 per 100 di sabbia quarzosa, 12 per 100 di carbon fossile, 4 per 100 di nitrato di soda e 2 per 100 di solfo. È però fabbricato secondo tre proporzioni diverse, e quindi di forza anche diversa. La suddetta sostanza, la cui preparazione è pur sempre segreta, sarebbe, secondo Luckow, quasi insensibile all'urto ed alla percussione; però con capsule forti o con riscaldamento rapido può essere portata all'esplosione anche sotto acqua. Accesa, abbrucia molto lentamente, ed è così poco sensibile anche agli urti violenti, che una granata piena di essa e lanciata da un cannone non iscoppia che venendo a battere contro un oggetto molto resistente. La sua combustione produce assai poco fumo, ed i gas sono anche poco dannosi. La sua forza esplosiva è tale da richiedere fori assai piccoli, ed in certi casi è anche superfluo l'introdurla entro fori.

Sulla efficacia e sulle applicazioni del *litofrattore* cita Luckow quanto segue.

In media una libbra di litofrattore equivale a 6 o 7 libbre di polvere, per cui costando il primo lire 1,95 alla libbra e la seconda lire 0,50, si ha ancora un sensibile risparmio. Altro notevole risparmio si trova nella spesa di mano d'opera e nel tempo, dovendosi praticare fori assai più ristretti e meno numerosi. Nella maggior parte dei casi bastano fori di 26 a 40 millimetri di diametro e di 787 a 1015 di profondità, caricati all'altezza di $^1/_2$ ad $^1/_4$. A Freiberg stannosi eseguendo esperienze allo scopo di stabilire i vantaggi relativi della polvere, dinamite, dualina e litofrattore.

Trauzl considera il litofrattore come dinamite coll'aggiunta del 20 per 100 di una polvere nera costituita principalmente di carbone, che deve assicurare l'esplosione anche a bassa temperatura, ma che però ha l'inconveniente di aggiungere ai prodotti delle esplosioni una notevole quantità di ossido di carbonio che li rende più nocivi relativamente alla dinamite. Esso ha inoltre l'inconveniente, a fronte della dinamite, di accendersi a temperatura molto meno elevata, a 120°, cioè, invece di 190°, e di contenere una sostanza molto igroscopica, qual è il nitrato di soda. Il litofrattore trovò finora poche applicazioni.

Polvere di Colonia. — È stata posta in commercio, non è guari, dai fratelli Wasserfuhr e Comp. di Colonia, e si raccomanda come sostanza esplosiva molto opportuna per le miniere. La preparazione di codesta polvere non è nota; si compone però principalmente di nitroglicerina nella proporzione di 30 a 35 per 100, mescolata ad una polvere da mina alquanto diversa dalla ordinaria; richiede, come tutti gli altri composti a base di nitroglicerina, un urto violento perchè ne avvenga l'esplosione.

Esatte esperienze sulla convenienza della polvere di Colonia per usi industriali non furono, da quanto pare, eseguite finora; solo conosconsi alcune prove fatte dall'ingegnere Bonn. Tali prove hanno dimostrato che l'attività di questa nuova sostanza è da 5 a 6 volte maggiore di quella della polvere ordinaria, ma è inferiore d'alquanto a quella della dinamite. In taluni casi la carica bruciò senza esplosione, perchè le cassule non avevano la forza necessaria, che vuol essere maggiore, a parità di circostanze, di quella che occorre per far esplodere la dinamite; per cui, malgrado il costo minore della polvere di Colonia, è preferibile la dinamite.

ESPLOSIVI PREPARATI FARMACEUTICI (*farm.*). — Nella terapeutica moderna si cominciarono a somministrare varie composizioni, la cui preparazione o la conservazione può dare origine a gravi accidenti di scoppio violento, istantaneo ed impreveduto, che arrechi grave danno od all'operatore od a chi ne usa, come già fu registrato in parecchi periodici di farmacia.

Nella tornata del 2 di giugno del 1869 della *Società di farmacia di Parigi*, Mayet fece conoscere che un misto di clorato di potassa e di cattù, prescritti per comporre un dentifricio, produsse uno scoppio fortissimo nel mortaio in cui si operava la mescolanza.

Nel detto anno, in novembre, fu pubblicato (*Journal de Pharm. et de Chimie*) che mentre si preparava una ricetta formata di

Clorato di potassa	8
Ipofosfito di soda	4
Sciloppo semplice	62
Acqua	125

nel tritare in mortaio i due sali, avvenne uno scoppio, il quale fortunatamente non arrecò danno a nessuno.

Nell'agosto 1870 un periodico inglese, il *The Dublin quart. Journal*, fece menzione dei fatti seguenti:

Digitized by Google

Certe pillole ordinate da un pratico di Chestsey, composte per ciascuna di

Ossido d'argento	milligr.	25
Estratto di noce vomica . .	centigr.	1
Cloridrato di morfina . . .	milligr.	1/4
Conserva di rose		q.b.

scoppiarono dopo breve tempo con isprigionamento considerevole di calore.

Altri preparati col permanganato di potassa produssero lo stesso effetto. Un fatto successivo, che accadde al dottore Jachson di Nottingham, commosse profondamente il pubblico, pel pericolo e il danno che arrecò ad una donna.

La prescrizione consisteva in 24 pillole argentate, formate complessivamente con

Ossido d'argento.	gr.	0,24
Cloridrato di morfina	»	0,05
Estratto di genziana	»	q. b.

per l'impasto pillolare.

La donna che doveva usarle collocò la scatolina che le conteneva nel corsetto, ed a termine di tre quarti d'ora successe una esplosione violenta, d'onde gli abiti presero fuoco con isviluppo di fumi bianchi. Venne crudelmente bruciata nel seno, e le rimase una ferita dolorosa in una mammella, di guarigione malagevole.

Le pillole di Boettger, fatte di creosoto e di ossido d'argento, sono pure capaci di scaldarsi spontaneamente ed anche di accendersi. Un commerciante che ne aveva una scatolina sul banco, fu meravigliato vedendo il coperchio lanciarsi in alto, e le pillole sbalzare e rotolare sul banco.

Anche il clorato di potassa richiede particolari riguardi acciò non dia in iscoppio. Ne citammo di sopra due esempi: ora ne citeremo un terzo. Fu ordinata una polvere composta di

Clorato di potassa	gr.	15
Tannino		1gr,8
Olio di gualteria	gocc.	20

Tritando le sostanze in mortaio le cui pareti erano alquanto rugose, ne nacque un'esplosione che fu gagliardissima.

Fa d'uopo adunque che tanto i medici quanto i farmacisti si guardino dal prescrivere o dal preparare composizioni nelle quali partecipino materie capaci di reagire insieme o nell'atto della mescolanza, o dopo già associate, in guisa da produrre gli effetti di una polvere pirica; non dimenticando giammai che una delle polveri moderne per granate, cioè quella di Erhard, consta di parti uguali di tannino e di clorato di potassa, e che ogniqualvolta, in generale, stiano in contatto ingredienti uno dei quali facilmente ossidabile, e l'altro facile a cedere ossigeno, uno scoppio, anche spontaneo, è sempre da temere.

ESSENZE, OLII ESSENZIALI, OLII VOLATILI (*chim. gen.*). — Con questo nome si designano quelle sostanze liquide, volatili, odorose che si estraggono dai fiori, foglie, legni, radici, frutti, semi, per via di distillazione coll'acqua, e, in qualche raro caso, anche per semplice spremitura, ed a cui le diverse parti delle piante devono la fragranza, gradevole o no, che è speciale a ciascuna.

Sono poco solubili nell'acqua, più nell'alcole, nell'etere, nel solfuro di carbonio, nel cloroformio ed altri liquidi analoghi, negli olii fissi, nei grassi molli e solidi che se ne impregnano con facilità.

Qualche essenza non sussiste formata nella pianta, o in parte di essa, ma se ne ingenera col mezzo dell'acqua, poichè vi si contengono due principii immediati, uno dei quali disdoppiabile in più prodotti, tra cui l'essenza, e l'altro che fa l'ufficio di fermento a provocare tale sdoppiamento. Citiamo ad esempio le mandorle amare, le quali racchiudono tra i loro componenti l'amigdalina (*vedi* AMIGDALINA, vol. II, pag. 11) e l'emulsina, che, concorrendovi l'acqua, reagiscono insieme in modo, da essere distrutta la prima e da resultarne l'*essenza di mandorle amare*; la senapa nera, che contiene l'acido mironico e la mirosina, e d'onde, per l'intervento dell'acqua, si svolge l'*essenza di senapa* dallo sdoppiarsi dell'acido mironico.

Le essenze non constano di una specie chimica particolare per ciascuna, chè anzi risultano da una mescolanza di due o tre corpi, come per l'appunto si riconosce dall'incostanza del loro punto di ebollizione, allorquando si sottopongono alla distillazione. Pel numero maggiore si possono dividere in un idrocarburo ed in uno od anche più composti ossigenati. Gl'idrocarburi per lo più corrispondono alla formola generale $C^{10}H^{16}$, e sono isomeri dell'essenza di trementina, e differiscono fra di loro o pel potere rotatorio sulla luce polarizzata, o per l'odore, o pel punto di bollitura, o pei prodotti ossigenati a cui danno nascimento, o pel grado di solubilità, o per qualche altra proprietà o reazione, e talvolta pel grado di condensazione molecolare, come si manifesta dalla densità dei loro singoli vapori. Le essenze ossigenate sogliono non avere in comune la composizione, nè assomigliarsi per qualche proprietà, essendovi aldeidi, come nelle essenze di cumino e di cannelli; acetoni, come nell'essenza di ruta; fenoli, come nell'essenza di garofani; eteri, come nell'essenza di gualteria, ecc.

Quando le essenze invecchiano, o quando si ottengono per incisione dalle piante, hanno consistenza molle od almeno più densa di quelle preparate di fresco od ottenute per distillazione. Ciò deriva dall'essere una mescolanza dell'idrocarburo liquido con

Digitized by Google

un prodotto ossigenato solido, di natura resinosa, in cui si trasformò l'idrocarburo nell'assorbire l'ossigeno atmosferico.

In generale, sono specificamente meno pesanti dell'acqua; ve ne hanno tuttavolta di quelle che dimostrano una densità maggiore, e sono quelle in cui abbonda il principio ossigenato. Il loro punto di bollitura è molto diverso tra le une e le altre, e varia da 160 a 240°: quando si mettono a distillare, per lo più incominciano a bollire ad un grado del termometro che va crescendo durante la distillazione, e poi rimane stabile finchè sia compiuta. Ciò deriva dall'essere formate di due principii almeno: un idrocarburo che è il più volatile ed il primo a distillare; un corpo ossigenato che passa successivamente e che, crescendo sempre più di proporzione nel liquido non peranco distillato, ne aumenta il grado di ebollizione. Non di rado rimane nella storta una sostanza fissa, ed è una materia resinosa formatasi per l'ossigenazione protratta di parte dell'idrocarburo.

Per separare i principii componenti dell'essenza, si trae partito per lo più dalla diversa loro volatilità, raccogliendo frazionatamente ciò che distilla, ponendo a parte quello che passa in sul principio fino ad un dato punto dell'aumento della bollitura, e quello che si raccoglie in ultimo quando il termometro è stabile. I prodotti ottenuti si sottopongono a rettificazione, e ciò tante volte, quante occorrono perchè la loro distillazione succeda ad un grado costante. Dalla tavola annessa appare a qual grado bollono o si congelano talune di esse.

Temperatura del punto di ebollizione o di congelazione delle essenze.

Nomi delle essenze		Gradi di ebollizione
Essenza di patchouli . . .	bolle a	+268
» di vetiver	»	+287
» di legno sandalo . . .	»	+288
» di legno di cedro . . .	»	+264
» di lavanda inglese . .	»	+216
» di schenanto	»	+227
» di rose di Turchia, pura .	»	+222
» di geranio di Spagna. .	»	+221
» di geranio d'India. . .	»	+216
» di gualteria	»	+204
» di mandorle amare . .	»	+180
» di bergamotto puro . .	»	+188
» di carvi o cumino di Germania	»	+176
» di scorza di cedro . .	»	+174
» di scorza d'arancio . .	»	+174
» di lavanda francese . .	»	+ 82
L'essenza di rose d'Italia	si congela a	+ 16,7
» di rose di Turchia . .	»	+ 14,5
» di geranio, » di neroli, » di garofani	depongono cristalli a	— 19
L'essenza di schenanto, » di sandalo, » di cedro	si rappigliano in gelatina .	— 20,5
» di bergamotto	si congela a	— 24,5
» di cannella, rimane liquida ancora a		— 25

Altre volte si distrugge il principio ossigenato valendosi del sodio, come per l'essenza dell'erba delle Indie Orientali; altre volte s'induce in combinazione col bisolfato di soda il principio ossigenato quando abbia natura di aldeide; altre volte si fissa sulla potassa se d'indole acida o capace di combinarsi con essa.

In addietro si soleva dare il nome di *eleopteno* alla parte liquida delle essenze, chiamando poi *canfora* o *stearopteno* il principio ossigenato, quando è solido e tende a cristallizzare. Se lo stearopteno abbonda, suole deporsi in parte con forma più o meno manifesta di cristallizzazione; se è scarso, rimane tutto sciolto nel liquido. Col tempo però le essenze liquide ne sogliono deporre, e ciò avviene perchè assorbendo lentamente l'ossigeno dall'aria, il loro eleopteno si va trasformando in stearopteno. Questi nomi furono abbandonati al presente dalla nomenclatura chimica, poichè designavano uno stato puramente fisico; e le essenze si dividono piuttosto in *liquide* ed in *concrete*, come quella di menta che si ha in istato liquido e solido.

Fra gli olii volatili è una classe a parte, che è quella delle essenze solforate, come l'essenza d'aglio, quella di senape, quelle delle piante antiscorbutiche, ecc. A differenza delle ossigenate, le quali posseggono pel maggior numero odori gradevoli o non molto spiacenti, esse danno odori poco grati e parecchie odori puzzolenti, come, a cagion d'esempio, quella di assafetida.

L'odore che è proprio a ciascuna essenza non dipende tanto dalla loro composizione chimica, quanto dallo stato molecolare dei loro componenti. Per esempio, si conosce una lunga sequela d'idrocarburi essenziali, i quali sono tutti rappresentabili dalla formola comune $C^{10}H^{16}$, e ciascuno dei quali palesa un odore suo proprio; citeremo le essenze di trementina, di cedro, di limoni, di noce moscata, di lauro nobile, di ginepro, del zenzero, di garofani, dell'elemi, del prezzemolo, ecc., che appartengono insieme alla data formola. Col tempo l'odore delle essenze va perdendo della sua gradevolezza, ed acquista un non so che che si dice di rancido, mentre esse s'infoscano di colore, si addensano e depongono dello stearopteno; il peggiorare della loro fragranza e le altre mutazioni accennate derivano dagli effetti di ossidazione a cui soggiacciono.

La loro facoltà di essere odorose proviene appunto da quella di ossidarsi allorchè si spandono per l'aria; tanto ciò è vero (almeno per un certo numero), che

Digitized by Google

qualora si distillino sulla calce viva, nel vuoto od in corrente di acido carbonico, non potrebbero essere riconosciute dall'odore; tanto che male si distinguerebbero tra di loro quelle di cedro, quelle di limone e di trementina; ma esponendole all'aria e poscia filtrandole, dopo un dato tempo, ciascuna ripiglia l'olezzo che le appartiene. Teodoro di Saussure sperimentò la proprietà assorbente per l'ossigeno che hanno parecchie essenze; trovò per quella di anice, per citarne una, che, in due anni, fissò 150 volumi di ossigeno, svolgendo 56 volumi di anidride carbonica.

Le essenze quando si spandono per l'aria, o si dibattono con essa in recipiente che ne sia pieno solo a metà, trasformano parte dell'ossigeno in ozono, e quelle che furono così dibattute rimangono ozonizzate. Schoenbein, che pel primo fece la curiosa osservazione, trovò che l'essenza di trementina è delle più ozonizzanti ed ozonizzabili, di modo che quando sia un poco invecchiata può servire per certe reazioni che appunto derivano dall'ozono. Mantegazza verificò che in generale i profumi delle piante ozonizzano l'aria più o meno cospicuamente, ed il Figuier propose l'uso dei fiori e delle piante odorifere per disinfettare l'aria delle campagne malsane, perchè nel diffondersi danno nascimento all'ozono, il quale possiede un forte potere distruttivo sui principii fetidi e miasmatici (*vedi* DISINFEZIONE).

Le essenze sono alquanto solubili nell'acqua; copiosamente nell'alcole, nell'etere, nel solfuro di carbonio e negli olii grassi. Quando particolarmente si preparano per distillazione con acqua, questa ne rimane satura, e col profumo e le proprietà terapeutiche dell'essenza stessa. Saturando con cloruro di sodio l'acqua che le tiene disciolte, ne rimangono separate.

Le osservazioni di Blanchet e Sell, di Deville e di altri condussero a riconoscere che si combinano coll'acqua e producono degl'idrati, i quali hanno proprietà fisiche diverse da quelle dell'essenza anidra, ed in ispecie modificato l'odore. A cagion d'esempio, l'acqua di fiori d'arancio differisce naturalmente per l'odore dall'essenza dei medesimi fiori estratta col mezzo del solfuro di carbonio.

Le essenze sciolgono il solfo ed il fosforo, che depongono cristalli allorchè si fanno svaporare. Reagiscono col cloro, col bromo e coll'iodio, dando nascimento a derivati clorati, bromati e iodati per sostituzione, mentre s'ingenerano l'idracido corrispondente dell'alogeno che si è sostituito. Coll'acido nitrico producono reazione vivacissima, talvolta con infiammazione, e formazione di prodotti resinosi ed acidi. Assorbono il gas acido cloridrico, derivandone cloridrati, uno dei quali solitamente liquido e l'altro solido: i cloridrati solidi ebbero il nome di *canfore artificiali* per la somiglianza nell'aspetto alla canfora.

Taluna di esse assorbe il gas ammoniaco e ne ingenera de' composti definiti. Dalla potassa sciolta in soluzione acquosa fredda e diluita non patiscono alterazione; ma se la potassa è solida e calda, e le essenze la lambiscono in vapore, si convertono spesso in acido organico con isvolgimento d'idrogeno libero.

Le essenze hanno diverso colore, a seconda della loro origine; ve ne ha d'incolore, di gialle, di azzurre, di verdi, di brune. Piesse, che fece uno studio accurato delle materie coloranti onde ricevono la tinta, trovò che nell'essenza di camomilla esiste una sostanza azzurra, alla quale diede il nome di *azzulene* (*vedi* AZZULENE, vol. II, p. 689), da cui, insieme con una sostanza gialla resinosa, deriva il verde di altre essenze. Dall'essenza di assenzio e da altra ottenne, in effetto, le due materie coloranti, l'azzulene e la resina gialla, separandole per via di distillazione frazionata; poichè l'azzulene è volatile ad un dato grado di temperatura, mentre la materia gialla rimane come residuo fisso nella storta.

L'azzulene, $C^{16}H^{16},H^{2}O$, bolle a 312°, ed ha il peso specifico $=0,910$. Quando bolle spande un vapore azzurro.

La materia gialla spesse volte s'ingenera per ossidazione nelle essenze scolorite, e quasi in tutte, fatta eccezione però dell'olio volatile di noci moscate, che rimane incoloro lungamente, quand'anche vi si introduca dell'aria per aspirazione.

Gladstone, che studiò la materia azzurra, vi avrebbe riscontrato proprietà alquanto diverse di quelle indicate da Piesse, onde gli mutò il nome in *cerulene*. A suo dire, passa coll'ultima parte delle essenze nella distillazione, e non può aversi mai puro, dacchè per ciascuna ridistillazione si va alterando in parte, e si converte in resina. Non è intaccato dal sodio. È neutro; scaldato colla calce sodata, ingenera ammoniaca od altro alcali volatile. Gli acidi e gli alcali ne volgono il colore al verde, e non è scolorato dall'acido solforoso e dall'acido solfidrico, nè dall'acqua di bromo. Si scioglie nell'alcole, nell'acido acetico cristallizzabile e nel solfuro di carbonio, e la soluzione alcolica possiede uno spettro speciale. Non si fissa sul carbone animale, nè sulle fibre tessili di origine animale o vegetale.

Le essenze posseggono un forte potere dispersivo, ed agiscono molto diversamente fra di loro sulla luce polarizzata; sono destrogire o levogire in gradi variabili: qualcuna è inattiva. Gladstone determinò la densità, il punto di ebollizione, il potere rotatorio e l'indice di rifrazione per le righe A, D ed H di un numero ragguardevole di esse, prese in istato grezzo, cioè quali sono fornite dal commercio, e non purificate chimicamente. Pel potere rotatorio si valse di una colonna del liquido alta 254 millimetri; lunghezza che dava + 105° per una soluzione di zucchero di canna fatta con parti eguali di acqua e zucchero.

Le cifre ottenute dal nominato sperimentatore sono riferite nella tavola seguente:

Digitized by Google

Proprietà ottiche e densità delle essenze.

Nomi delle essenze	Densità a 15°,5	Indice della rifrazione				Rotazione del piano di polarizzazione per una colonna di 254 mm.
		Temperatura	A	D	H	
		gradi				gradi
Assenzio	0,9122	18°	1,4631	1,4688	1,4756 F	»
Acoro (*calamus acorus*)	0,9388	10	1,4965	1,5031	1,5204 G	+435
» di Amburgo	0,9416	11	1,4843	1,4911	1,5144	+42?
Anice	0,9852	16,5	1,5433	1,5566	1,6118	−1
Atherosperma moscatum	1,0125	14	1,5172	1,5274	1,5628	+7
Bergamotto	0,8825	22	1,4559	1,4625	1,4779 G	+23
Legno rosa	0,9064	17	1,4843	1,4903	1,5113	−16
Betulla	0,9005	8	1,4851	1,4921	1,5172	+38
Caieput	0,9203	25,5	1,4561	1,4611	1,4778	0
Carvi	0,8845	19	1,4601	1,4671	1,4886	+63
» di Amburgo 1ª distillazione	0,9121	10	1,4829	1,4903	1,5142	»
» » 2ª distillazione	0,8832	10,5	»	1,4704	»	»
Cascarilla	0,8956	10	1,4814	1,4918	1,5158	+26
Cannella	1,0297	19,5	1,5602	1,5748	1,6243 G	0
Cedro (legno di)	0,9622	23	1,4978	1,5035	1,5288	+3
Cedro (scorza del frutto)	0,8584	18	1,4671	1,4731	1,4952	+156
Citromele	0,8509	21	1,4599	1,4659	1,4866	−4
» di Penang	0,8847	15,5	1,4604	1,4665	1,4875	−1
Coriandolo	0,8775	10	1,4592	1,4652	1,4805 G	+21?
Cubebe	0,9414	10	1,4953	1,5011	1,5160 G	»
Eucalyptus amygdalina	0,8812	13,5	1,4717	1,4788	1,5021	−136
» oleosa	0,9322	13,5	1,4661	1,4718	1,4909	+4
Finocchio	0,8922	11,5	1,4764	1,4834	1,5072	+206
Geranio delle Indie	0,9043	21,5	1,4653	1,4714	1,4868 G	−4
Garofani	1,0475	17	1,5213	1,5312	1,5666	−4
Lavanda	0,8903	20	1,4586	1,4648	1,4862	−20
Limone	0,8498	16,5	1,4667	1,4727	1,4946	+164
Limon grasse	0,8992	21	»	1,4705	»	−3?
» di Penang	0,8766	13,5	1,4756	1,4837	1,5042	0
Melaleuca ericifolia	0,9030	9	1,4655	1,4712	1,4901	+26
» linarifolia	0,9016	9	1,4716	1,4772	1,4971	+11
Menta	0,9342	19	»	»	»	»
»	0,9105	14,5	1,4756	1,4822	1,5037	−13
» piperita	0,9028	14,5	1,4612	1,4670	1,4854	−72
» di Fiorenza	0,9106	14	1,4628	1,4682	1,4867	−44
Moscata	0,8826	24	1,4644	1,4709	1,4934	+44
» del Penang	0,9069	16	1,4749	1,4818	1,5053	+9
Mirra	1,1189	7,5	1,5196	1,5278	1,5472 G	−136
Mirto	0,8911	14	1,4623	1,4680	1,4879	+22
Neroli	0,8789	18	1,4614	1,4676	1,4835 G	+15
»	0,8743	10	1,4673	1,4741	1,4831 F	+28
Arancio (scorza)	0,8509	20	1,4633	1,4699	1,4916	+32?
» di Firenze	0,8864	20	1,4707	1,4774	1,4980	+216
Piccoli aranci	0,8765	21	1,4536	1,4600	1,4808	+26
Patchouli	0,9554	21	1,4990	1,5050	1,5194 G	»
» del Penang	0,9592	21	1,4980	1,5046	1,5183 G	−120
» di Francia	1,0119	14	1,5074	1,5132	1,5202 F	±9
Prezzemolo	0,9926	8,5	1,5068	1,5162	1,5417 G	»
Rosmarino	0,9080	16,5	1,4632	1,4688	1,4867	+17
Rosa	0,8912	25	1,4567	1,4627	1,4835	−7
Sandalo (legno di)	0,9750	24	1,4959	1,5021	1,5227	−50
Sambuco	0,8584	8,5	1,4686	1,4749	1,4965 G	+145
Verbena	0,8812	20	1,4791	1,4870	1,5059	−6
Wintergreen	1,1423	15	1,5163	1,5278	1,5737	+3

Digitized by Google

Dalla tavola riportata appare manifesto che i pesi specifici tra le essenze non differiscono gran fatto tra di loro, nè si discostano troppo da 0,9 ; che l'indice di rifrazione pel maggior numero sta ristretto per A fra 1,46 e 1,50, mentre la lunghezza dello spettro (che è la differenza fra gl'indici di rifrazione di H ed A) generalmente è di circa 0,028. Frattanto le essenze di prezzemolo, di mirra, di sassafrasso, di wintergreen, di garofani, di anice e di cassia si mostrano più rifrangenti, più dispersive e nel tempo stesso posseggono un peso specifico maggiore al di sopra delle altre. L'essenza di caieput fra tutte è la meno dispersiva.

La colonna di polarizzazione circolare, per lo contrario, svela notevoli diversità fra di loro nel grado e nella direzione della rotazione; ma non sarebbe da volerne cavare qualche induzione per discernerle, dacchè la rotazione fu riscontrata differente per la stessa essenza, se grezza o purificata, od anche a seconda dell'origine.

Gladstone tenne poi conto dell'indice di rifrazione di D, perchè si può sempre avere questa riga colla luce del giorno, o, più comodamente ancora, colla fiamma dell'alcole salato.

Buignet avendo determinato i caratteri fisici di parecchie essenze, ne ebbe i dati riferiti nell'annessa tabella, i quali appaiono diversi da quelli forniti dal Gladstone, dacchè si valse di sostanze purificate.

Nomi delle essenze	Temperatura	Densità	Potere rotatorio	Indice di rifrazione
Mandorle amare	+12°	1,059	(a) j =0	1,550
Aspice puro	+12	»	+ 3,30	»
Bergamotto	+12	0,868	+18,45	1,468
Camomilla	+12	0,881	+48,80	1,462
Cannella della Cina	+12	1,064	0	1,593
Cannella del Ceylan	+12	1,033	»	1,563
Carvi	+12	0,916	+87,33	1,493
Cedro	+12	0,855	+88,88	1,478
Limoni	+12	0,851	+87,65	1,479
Copaibe	+12	»	—17,33	»
Finocchio	+12	0,984	+ 8,13	1,555
Ginepro	+12	0,879	—14,79	1,495
Garofano	+12	1,542	0	1,561
Lavanda	+12	0,886	—21,20	1,467
Menta piperita inglese	»	0,904	—34,29	1,469
» francese	»		—14,30	
» Pouliot	»	»	+25,07	»
Moscata	»	0,874	+34,28	1,483
Neroli	»	»	+10,25	»
Fiori d'arancio di Parigi	»	0,887	»	1,482
» del mezzodì	»	0,878	»	1,478
Arancio	»	0,847	»	1,477
Piccoli aranci	»	»	+20,47	»
Rosmarino	»	0,896	+14,67	1,475
Sandalo cedrino	»	0,975	—24,30	1,514
Sassafrasso	+12	1,087	+ 2,45	1,541
Salvia	»	0,896	— 8,93	1,475
Trementina	»	0,867	—43,50	1,476
Timo	»	0,890	—11,23	1,483

Si disse in addietro che molte essenze constano d'idrocarburi a cui è associato un prodotto ossigenato in proporzione più o meno cospicua, a norma dello stato di vecchiezza dell'essenza. Quasi tutti tali idrocarburi corrispondono alla formola $C^{10}H^{16}$, come si notò, o ad un polimero di essa $(C^{10}H^{16})^n$.

In generale, gli uni e gli altri hanno un peso specifico minore di quello dell'acqua, se non che quelli della formola $C^{10}H^{16}$ per la densità sono compresi fra i limiti di 0,8466 e 0,8664, coi punti di ebollizione fra 160 e 175°; mentre gli altri, $(C^{10}H^{16})^n$, hanno le rispettive densità comprese fra 0,9011 e 0,9391, ed i punti di ebollizione fra 0,246 e 0,260°. È molto probabile che i secondi debbano essere rappresentati da $(C^{10}H^{16})^{1\frac{1}{2}}$, cioè da $C^{15}H^{24}$.

Nel primo gruppo, che è il più copioso, si hanno certi idrocarburi fra di loro tanto somiglianti, da poterli supporre identici; tali sono il gualterilene,

Digitized by Google

il carvene, l'idrocarburo dell'essenza di noce moscata; gl'idrocarburi dell'anice, del timo, dell'assenzio, che forse non differiscono dall'essenza di trementina. Comunque sia, crediamo utile di riportare la tavola in cui Gladstone raccolse i dati delle esperienze eseguite sui detti idrocarburi in generale per determinarne il peso specifico, il punto di ebollizione ed il potere rotatorio:

Densità, punto di ebollizione e potere rotatorio degli idrocarburi forniti dalle essenze.

Nomi degli idrocarburi delle essenze	Densità	Punto di ebollizione	Rotazione per 224 millim.
Arancio (scorza di)	0,8460	174°	+154°
» » di Firenze	0,8468	174	+260
Cedro	0,8466	173	+180
Limoni	0,8468	173	+172
Bergamotto	0,8466	175	+ 76
» di Firenze	0,8464	176	+ 82
Neroli	0,8466	173	+ 76
Piccoli aranci	0,8470	174	+ 60
Carvi di Amborgo, 1ª distillazione	0,8466	176	+180
Finocchio	0,8467	173	+242
Cascarilla	0,8467	172	0
Sambuco	0,8468	172	+ 15
Lauro (bacche di)	0,8508	171	— 22
Gualteria (gualtirene)	0,8510	168	»
Noci moscate	0,8518	167	+ 49
» del Penang	0,8627	166	+ 4
Carvi (carvene)	0,8530	166	— 20
» di Amborgo, 2ª distillazione	0,8545	»	+ 86
Assenzio	0,8565	160	+ 46
Terebene	0,8583	160	0
Anice	0,8580	160	»
Menta	0,8600	160	+ 40
» piperita	0,8602	175	— 60
Trementina del lauro	0,8618	160	+ 94
Timo	0,8635	160	— 75
Trementina I	0,8644	160	+ 48
» II	0,8555	160	— 87
» III	0,8614	160	— 90
» IV	0,8600	160	— 88
Eucalyptus amygdalina	0,8642	171	—142
Mirto	0,8690	163	+ 64
Prezzemolo	0,8732	160	— 44
Rosmarino	0,8805	163	+ 8
Garofani	0,9041	249	»
Legno rosa	0,9042	249	— 11
Cubebe	0,9062	260	+ 59
Acoro	0,9180	260	+ 55
» di Amborgo	0,9275	260	+ 22
Cascarilla	0,9212	254	+ 72
Patchouli	0,9211	254	»
» di Penang	0,9278	257	+ 90
» di Francia	0,9255	260	»
Colofene	0,9391	315	0

Circa alla classificazione degl'idrocarburi $C^{10}H^{16}$, ed ai componenti di parecchie essenze meno comuni, lo stesso Gladstone fece importanti ricerche, le quali verremo riassumendo in breve, per ciascuna essenza in particolare:

Essenza di atherosperma moscatum, detta anche *di sassafrasso Vittoria*. — Sottoponendola alla distillazione, distilla a 224° un olio ossigenato, della densità di 1,0386 a 20°.

Essenza di lauro nobile. — Se ne ha un idrocar-

Digitized by Google

buro, che bolle a 171°, e della formola $C^{10}H^{16}$. Verso i 252° fornisce acido eugenico.

Essenza di betulla. — Il cuoio di Russia riceve da quest'essenza l'odore che gli è speciale. Se ne ottiene per distillazione un idrocarburo, il *cimolo*, che bolle a 171°, ed a più alto grado un olio odoroso, forse ossigenato, il quale non ha punto fisso di ebollizione.

Essenza di calamo aromatico. — L'idrocarburo che se ne trae ha la formola $C^{10}H^{16}$ e bolle a 260°; verso la fine della distillazione passa del cerulene o materia colorante azzurra della essenza.

Essenze di carvi, cascarilla e cassia e di melissa. — Ciò che se ne ottenne è già noto da lungo tempo.

Essenza di legno di cedro. — Distilla quasi tutta verso 271°. È ossigenata.

Essenze di cedro, aranci, garofani, coriandoli e cubebe. — Nulla somministrarono oltre a quanto è già noto. Quella di cubebe contiene un poco di cerulene.

Essenza di aneto. — A 173° fornisce una quantità notevole di un idrocarburo $C^{10}H^{16}$, la cui densità è = 0,8467.

Essenza di sambuco. — Se ne estrae un idrocarburo, uguale al precedente, ma in proporzione minore.

Essenza di eucalyptus, amygdalina. — Il suo idrocarburo somiglia strettamente all'essenza di trementina.

Essenza di mirto. — I tre quarti passano tra 160 e 176°. L'idrocarburo che distilla ha la formola $C^{10}H^{16}$. Dal residuo bruno si svolge idrogeno solforato.

Essenza di mirra. — Comincia a bollire verso i 266°. Il prodotto raccolto è ossigenato e si resinifica rapidamente.

Essenza di neroli. — Distillandola passa un idrocarburo a 173°, indi un olio ossigenato, che non ha punto di bollitura fisso, dal quale derivano la fluorescenza e l'odore aranciato dell'essenza.

Essenza di noci moscate. — Contiene un idrocarburo della formola $C^{10}H^{16}$ somigliantissimo a quello dell'essenza di carvi, ed un olio ossigenato che bolle a 224°.

Essenza di rose. — Consta di un corpo solido, che si crede un idrocarburo, sciolto in un olio volatile ossigenato, che bolle a 216°, e della densità = 0,881.

Essenza di rosmarino. — È quasi esclusivamente composta di un idrocarburo, somigliante a quello dell'essenza di mirto.

Essenza di legno rosa. — Si ritrae dal *convolvulus scoparius* e consta per $^4/_5$ di un idrocarburo $C^{10}H^{16}$, che bolle a 249°.

Essenza di sandalo. — È ossigenata e bolle verso 293°.

Essenza di assenzio. — Si divide in tre prodotti: un idrocarburo che somiglia all'essenza di trementina; un olio ossigenato della formola $C^{10}H^{16}$, stando all'analisi di Le Blanc; del cerulene od azzulene, o materia colorante azzurra.

Essenze di eucalyptus oleosa, di geranio, di lavanda, di limoni, di melaleuca ericifolia, di linarifolia, di menta. — Nulla trovò di speciale, oltre al noto, da esserne tenuto conto.

Essenze di timo, trementina, verbena, fiori di spirea ulmaria. — Anche su queste essenze nulla di considerevole al di là del conosciuto.

ESSENZE (*farm.*). — In farmacia si dà il nome di essenze a certe composizioni aromatiche, o ad altre in cui si suppone concentrato il principio attivo della sostanza medicinale, riservando il nome di *olii volatili* alle essenze propriamente dette.

Formano un complesso di preparati, che talora si accostano agli alcoliti e tal altra volta a soluzione di materie estrattive ed aromatiche. Ne daremo qualche esempio acciò si vegga qual è in genere la loro composizione.

Essenza di ambra liquida.

Ambra	1	parte
Muschio	1	»
Liquore anodino minerale	70	»

Si dà anche il nome di essenza d'ambra alla tintura di quella sostanza.

Essenza di cubebe.

Estratto di cubebe	125	parti
Alcole di 33°	360	»

Si fa disciogliere.

Essenza di dulcamara.

Dulcamara	2000	parti
Acqua bollente	q. b.	

Si fanno tre infusioni che durano dodici ore per ciascuna, si passa per pannolino e si evapora per averne 1800 parti di liquido, a cui si aggiungono:

Alcole di 88°	200	parti
Olio volatile di acoro	3	goccie.

Essenza d'Italia.

Cannella	90
Cardamomo maggiore	60
Galanga	60
Garofani	15
Zenzero	15
Pepe lungo	12
Noce moscata	8
Ambra grigia	0,2
Muschio	0,2
Alcole di 90°	1000

Digitized by Google

Si fa digerire, si feltra e si usa nella dose di 20 a 30 goccie sullo zucchero.

Essenza reale, essenza per fazzoletti, essenza odorosa.

Ambra grigia	2,5
Muschio	1,2
Zibetto	0,5
Olio volatile di rose	0,2
» di cannella	0,3
» di legno di Rodi	0,2
» di fiori d'arancio	0,2
Carbonato di potassa	0,6
Alcole di 90°	86,0

Si macera per quindici giorni e si feltra.

Essenza di sapone.

Sapone bianco	360
Acqua	500

Si fa soluzione e vi si aggiunge:

Alcole di 56°	1000
Essenza di cedro	15
Carbonato di potassa	15

Si usa come risolutivo nei tumori indolenti, nei dolori e nelle contrazioni; ma più di frequente è adoperato nella teletta.

Essenza volatile.

Olio volatile di lavanda	15,0
» di bergamotto	9,0
» di garofani	4,0
Tintura di muschio	15,0
Ammoniaca concentrata	500,0
Olio volatile di cannella	5 goccie
» di rose	10 goccie.

Gl'Inglesi ne fanno uso per fiutarla nelle nevralgie.

ESSENZE (ESTRAZIONE DELLE) (*chim. gen.*, *tecn.* e *farm.*). — L'estrazione degli olii volatili od essenze si fa per più maniere: 1° per distillazione; 2° per ispremitura; 3° per imbevimento; 4° per soluzione.

L'estrazione per distillazione è la più usata, la più seguita, e si opera con grandi alambicchi nei quali si introduce la pianta, verde o secca, che contiene tra i suoi principii qualche sostanza volatile e odorosa, od a cui può dare nascimento per reazione coll'acqua; si versa acqua in certa quantità, indi si procede a distillare, raccogliendo insieme coll'acqua che passa anche l'olio essenziale che l'accompagna.

Gli alambicchi adoperati a quest'uopo hanno la cucurbita della capacità di 500 litri all'incirca, e le sostanze vegetali da introdurvi devono essere suddivise (tagliuzzate cioè o soppestate conforme alla loro struttura od allo stato di verdezza o di secchezza), acciò più facilmente siano disposte a cedere l'essenza che se ne vuole ricavare. Fra lo stato fresco o secco si preferisce il primo, allorquando si possa, dacchè il profumo del prodotto riesce di maggiore soavità, fatta però eccezione per l'edera terrestre, il finocchio, il meliloto, l'origano, il serpillo ed il tiglio. Quando le piante fossero secche, conviene lasciarle per un poco di tempo in macerazione, dacchè così facendo si rammolliscono, sono meglio penetrate dall'acqua, e il loro esaurimento succede più compiutamente.

Per l'addietro si soleva gettare la pianta nella cucurbita, sopraversarvi l'acqua e poscia distillare; ma ne avveniva un grave inconveniente, almeno per diverse, che cioè ammollendosi durante l'azione del calore, si spappolavano in parte e si attaccavano al fondo della caldaia, ed ivi soggiacevano ad una parziale alterazione, per cui trasfondevano nel prodotto un odore spiacevole il quale diminuiva la gradevolezza di quello dell'essenza.

Per evitare lo sconcio, si pensò di valersi di una caldaia interna, cilindrica e bucherellata, per contenervi la pianta; e quella più o meno profonda, secondo che si volesse che fosse tuffata nell'acqua bollente, ovvero rimanesse nello spazio vuoto dell'acqua liquida, e solo ne ricevesse il vapore, che attraversando trasportasse con sè le parti volatilizzabili.

In cambio della disposizione accennata può aversi una caldaia doppia, nel cui intraspazio si faccia entrare un getto continuo di vapore, fornito da un generatore annesso, e per tal guisa la distillazione si compia direttamente a vapore; anzi è la maniera preferita al presente; sebbene qualche autore pretenda che il prodotto è di qualità migliore quando si distilla coll'acqua bollente nella cucurbita.

Soubeiran volle esperimentare fino a qual punto la detta opinione corrispondesse al vero, e trovò che si ottenevano risultati migliori per le seguenti piante:

Anice	Fiori di rose
Artemisia	Ginepro
Assenzio	Isopo
Borragine	Lavanda
Cardo benedetto	Meliloto
Cerfoglio	Melissa
Edera terrestre	Salvia
Enula	Sambuco
Finocchio (foglie)	Tiglio
» (semi)	Timo
Fiori di arancio	Valeriana;

mentre tornava più acconcio distillare nell'acqua liquida le seguenti sostanze:

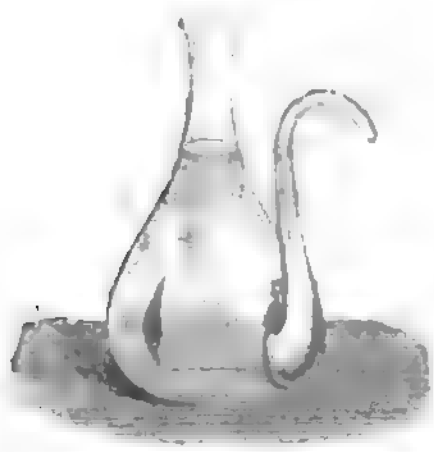
Coclearia	Mandorle amare
Crescione	Rafano
Lattuca	Senape.

Digitized by Google

Fu opposto che per mezzo della distillazione a vapore si ritrae una quantità minore di prodotto; se non che la pratica non pare che abbia confermato il sospetto. Ciò avverrebbe certo qualora si trattasse di quelle sostanze i cui olii essenziali si formano per reazione coll'acqua liquida, ed a temperatura comune, come per le mandorle amare; ma nel numero maggiore dei casi, ed ogniqualvolta il principio odoroso è già formato, non può rimanere dubbio che si arrivi a più scarsezza di effetto. Ma quand'anche si avesse da perdere qualche tenue cosa, ciò non dovrebbe fare ostacolo alla preferenza del vapore, sulla considerazione che per tal mezzo si cansano peggiori inconvenienti.

Gli olii essenziali sono per la massima parte meno densi dell'acqua; tuttavolta ve ne hanno alcuni che hanno un peso specifico maggiore, onde si usa un recipiente diverso per raccoglierli nella distillazione. Quando sono più leggieri, ed è il caso comune, si sottopone al serpentino una boccia di forma speciale, con becco che s'inalza dal fondo, detta *recipiente fiorentino* (fig. 193). L'acqua stillando insieme coll'essenza entro la bocca della boccia, empie questa

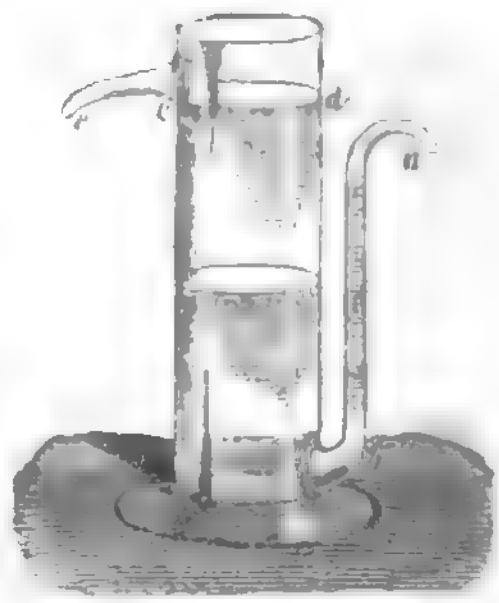
Fig. 193.



e di mano in mano va crescendo di livello, finchè attinga l'estremo limite, in cui è indotta a traboccare fuori del becco; frattanto succede una separazione dei due liquidi condensati mescolatamente; l'essenza come più leggiera sale a galleggiare verso il collo, mentre la parte acquosa si raccoglie al fondo, ed è quella che poi trabocca. Per questo modo molt'acqua esce, mentre l'essenza (che è sempre in proporzione assai minore) si va accumulando nel recipiente.

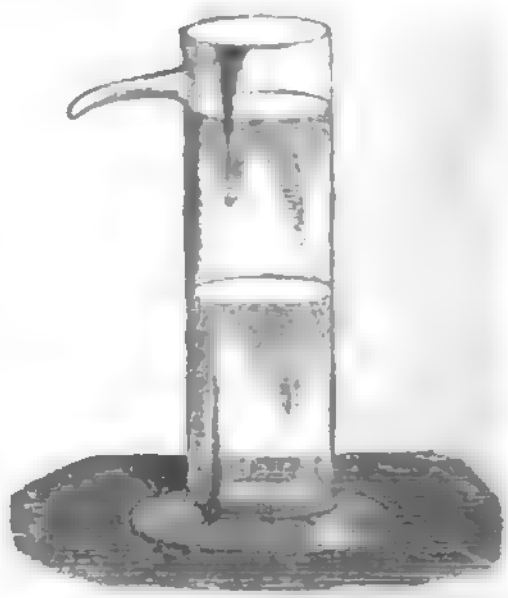
Fu modificato il detto recipiente in varie maniere acciò prestasse un servigio più utile. Per esempio, non volendo mutarlo mai dopo che fu posto sotto il serpentino, si fa con due becchi (fig. 194), uno dei quali *a b* s'inalza dal basso e serve per l'uscita dell'acqua; l'altro *c e* è verso l'orlo e serve per la uscita dell'essenza allorchè raggiunse il limite *c d*. Se nel corso della distillazione si volesse raccogliere l'essenza già accumulata nel recipiente, non si avrebbe che a turare con un dito il becco inferiore *b a*, perchè impedendo il trabocco dell'acqua, crescerebbe nel recipiente e solleverebbe lo strato dell'essenza fino a farla scaturire tutta quanta.

Fig. 194.



Nel caso poi che la quantità di essenza fosse tenue, in allora gioverebbe un'altra semplice modificazione, quale fu immaginata da Amblard. Consiste nell'avere una canna di vetro, di un centimetro a due di diametro, inserita in un turacciolo ed affilata nel capo inferiore. S'innesta nel collo della boccia e si fa cadere per essa lo zampillo liquido che sgorga dal serpentino. Lungo la caduta entro la canna l'essenza va separandosi dall'acqua e si raccoglie verso l'alto ove si accumula; di modo che, compiuta la

Fig. 195.



distillazione, non si ha che da chiudere la detta canna in alto, cavarla dalla boccia, aprire alquanto perchè n'esca la parte acquosa, e indi lasciar uscire l'essenza raccogliendola in boccetta.

Se poi l'olio volatile fosse di quei pochi che vanno

Digitized by Google

al fondo dell'acqua, il recipiente fiorentino dovrebbe avere un solo becco verso l'orlo, come si vede nella figura 195. L'acqua in questo caso forma lo strato superiore, e però va traboccando dall'alto, mentre l'essenza si accumula nel fondo.

L'acqua che si separa dall'essenza ne rimane satura, parte tenendone in soluzione e parte in sospeso e suddivisa in piccolissime goccioline, per cui ne ha un'apparenza lattiginosa. Torna profittevole di riversarla nell'alambicco per la distillazione di una nuova quantità di piante, dacchè non è più atta a sciogliere maggiore proporzione di olio essenziale. Tuttavolta, come fu osservato, l'essenza è di odore più delicato quando la distillazione si fa con acqua rinnovata di continuo.

Le essenze ottenute devono poi essere rettificate, distillandole con acqua satura di cloruro di sodio raffinato.

Furono immaginate nuove disposizioni di alambicchi per riuscire con maggiore risparmio nell'intento, tra cui va lodata quella di Drew, Heywood e Barrow, e di cui diamo la figura tanto in rilievo quanto in taglio verticale (fig. 196 e 197).

L'intero apparecchio è sostenuto da un piede pesante, e si compone di una caldaia a doppio fondo, entro cui si fa movere un agitatore, di un capitello

Fig. 196.

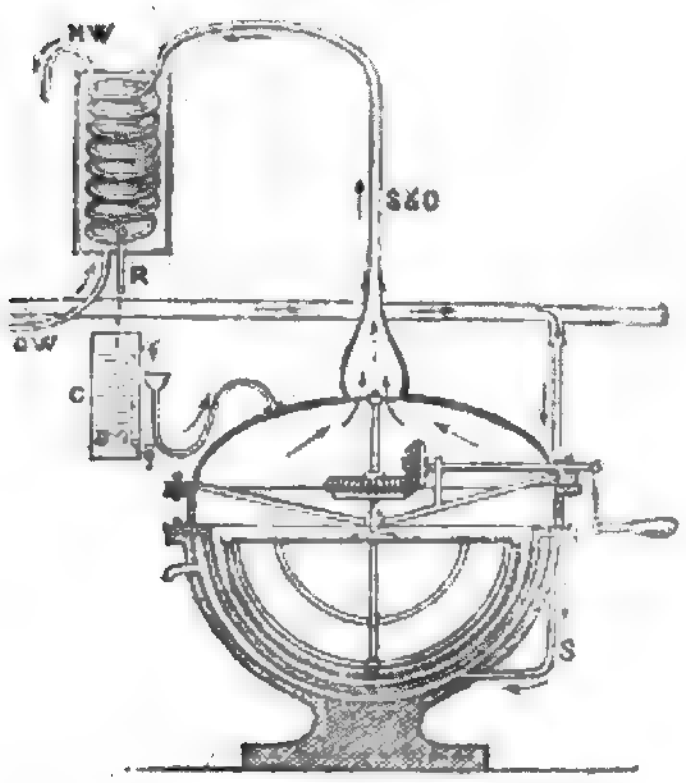
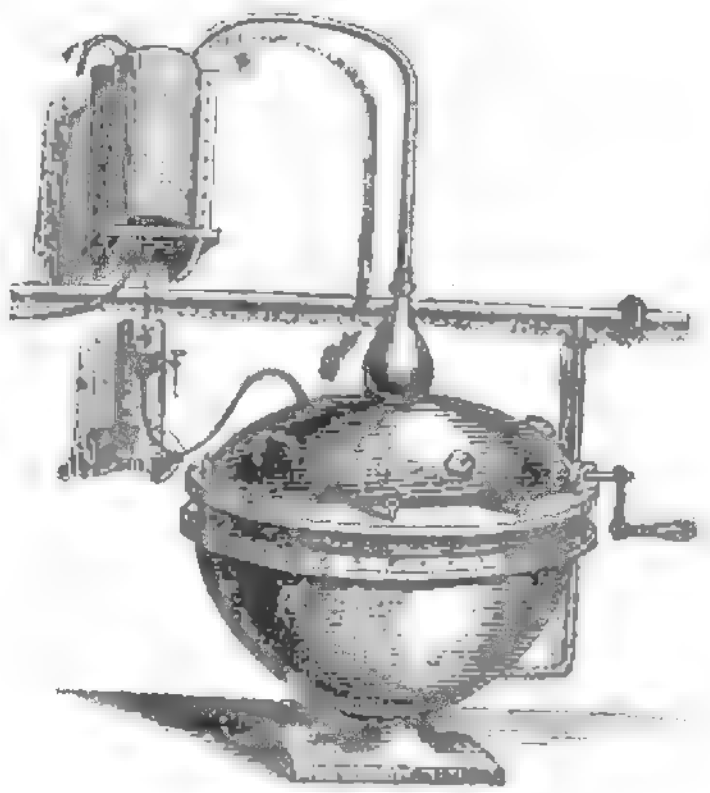


Fig. 197.



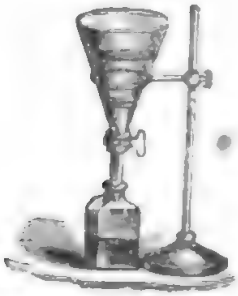
che si unisce a vite alla caldaia e porta un tubo ad S, di un serpentino e di un recipiente sottoposto. Quando si vuol procedere alla distillazione dell'essenza, si empie fino ad un certo punto la cucurbita colla materia vegetale che deve fornirla, indi vi si sopraversa tant'acqua quanto basti perchè la cucurbita sia quasi piena; si colloca a posto e si avvita il capitello, poi si apre il condotto del vapore R S, il quale sboccando nell'intraspazio del doppio fondo, scalda a poco a poco la caldaia interna e porta il liquido ad ebollizione. Col mezzo di una manivella si fa muovere l'agitatore, il quale si compone di un albero verticale, che porta due traverse ad arco, e più una catena (come si vede dalla figura) che serve a staccare dal fondo ciò che vi aderisce. L'acqua bollendo porta seco l'olio volatile, e i vapori misti s'inalzano pel collo S O e vanno a condensarsi nel serpentino, il quale è mantenuto freddo continuamente da uno zampillo d'acqua che si muta di continuo. Il liquido condensato cade nel recipiente sottoposto C e ivi succede la separazione dell'acqua e dell'essenza, la prima delle quali ricade nell'alambicco col mezzo del tubo ad S, mentre la seconda esce per la chiavetta superiore; se l'essenza fosse più pesante dell'acqua, in allora andrebbe al fondo e si terrebbe il recipiente C in posizione opposta, cioè in modo che l'acqua galleggiante scaturisca per la chiavetta superiore ricadendo nell'alambicco, e l'essenza per l'inferiore. La figura fa vedere appunto questa seconda disposizione. Il sifone ad S rimanendo sempre pieno di acqua impedisce che per esso esca del vapore.

Talvolta l'essenza raccolta è mista con acqua, che si va separando, e si raccoglie a basso od in alto, secondo che l'essenza è specificamente più leggiera o più pesante dell'acqua stessa. Comunque sia, torna sempre facile di averle disgiunte versandole in imbuto a chiave (fig. 198), la quale si apre, lasciando scolare il liquido più denso, e si richiude non appena il liquido più leggiero arriva al punto in cui è la chiavetta.

Digitized by Google

Fu fatta questione se per la migliore qualità delle essenze convenga l'uso di acqua pura, come sarebbe la distillata o quella di pioggia, ovvero l'acqua potabile comune; pel maggior numero de' casi si trovò che quanto più l'acqua è povera di sali, tanto più il prodotto riesce migliore, fatta eccezione dell'essenza di lauro ceraso, per cui lo Schladenhaufen osservò che torna più acconcia l'acqua comune, dacchè ne fa svolgere l'acido cianidrico in copia maggiore.

Fig. 198.



Quando si tratta delle essenze pesanti si consiglia anzi di adoperare acqua salata. Si fa digerire la sostanza in una soluzione di sale marino fatta con 10 parti d'acqua ed una di sale; si macera per due giorni se la sostanza è secca, e indi si distilla. Soubeiran osservò su tale proposito che, quantunque si ottenga con tal mezzo una quantità alquanto maggiore di prodotto, nondimeno non vi è il tornaconto, per la qualità dell'essenza ottenuta, e che conviene perciò valersi di acqua non salata.

L'estrazione dell'essenza per via di spremitura non si usa che in quei pochi casi in cui la sostanza vegetale ne sia talmente ricca che basti l'azione del torchio per ispremernela fuori. Si usa particolarmente per ricavare l'essenza dal giallo od epicarpio degli aranci, dei limoni, dei cedri e di altre auranziacee. S'introducono i gialli in un sacco di lana robustissimo e si pongono in un torchio, in cui vi ha un recipiente di grande resistenza, del diametro di 15 centimetri e della profondità di 30, avente nel fondo un piccolo foro, d'onde può uscire il liquido spremuto. Nell'interno vi ha un doppio fondo tutto pertugiato, in cui s'introduce la sostanza da spremere e che si copre di una piastra di ferro avente la dimensione dell'interno del recipiente. Si opera la pressione facendo girare una vite di forza potente, tanto da rompere i ricettacoli naturali in cui è contenuto l'olio essenziale.

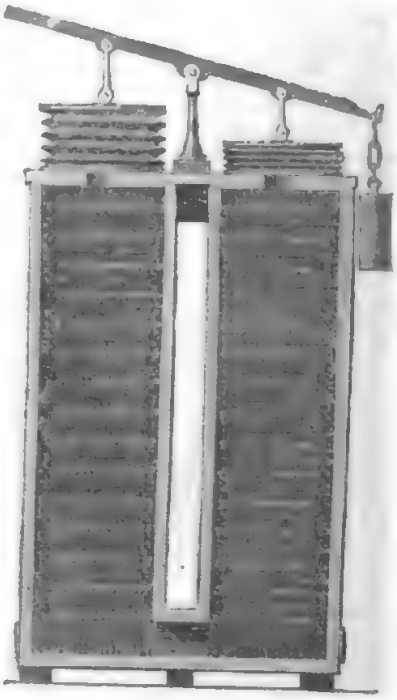
L'essenza ricavata per tal modo contiene una porzione acquosa che si separa per riposo; si toglie col mezzo della decantazione o con pipetta e si feltra quando occorre.

Per altri olii essenziali non si potrebbe far uso nè della distillazione nè della spremitura, dacchè, sebbene le piante che li contengono sieno odorosissime, nondimeno ne forniscono in sì tenue quantità, che distillando con acqua se ne ricaverebbe poca cosa. In tal caso si procede col mezzo dell'imbevimento, il quale consiste nel prendere i fiori freschi, come sarebbero gelsomini, viole, gigli, reseda, ecc., stratificarli tra qualche sostanza grassa che s'impadronisce del loro profumo, indi distillare con alcole il grasso, liquido o solido che sia, in modo d'avere l'alcole ricco dell'essenza.

Varie sono le maniere che si usano in proposito. In Francia si prendono tele di cotone imbevute di un olio fisso e vi si dispongono frammezzo i fiori odoriferi, lasciandoveli in contatto per ventiquattr'ore. Si rinnovano i fiori per una seconda ed una terza volta ed anche più, fino a tanto che l'olio rimanga ben saturo del principio aromatico, indi si sottopongono le tele a spremitura, raccogliendo l'olio grasso aromatizzato, che poi si distilla con alcole.

Nelle Indie si tiene una maniera poco diversa dalla descritta. Si stratificano internamente i fiori freschi e semi di sesamo, si copre con tela, si preme

Fig. 199.



leggermente e si lascia il tutto insieme per un certo tempo. Si rinnovano i fiori valendosi dei medesimi semi, e si replica l'operazione finchè i semi sieno

Digitized by Google

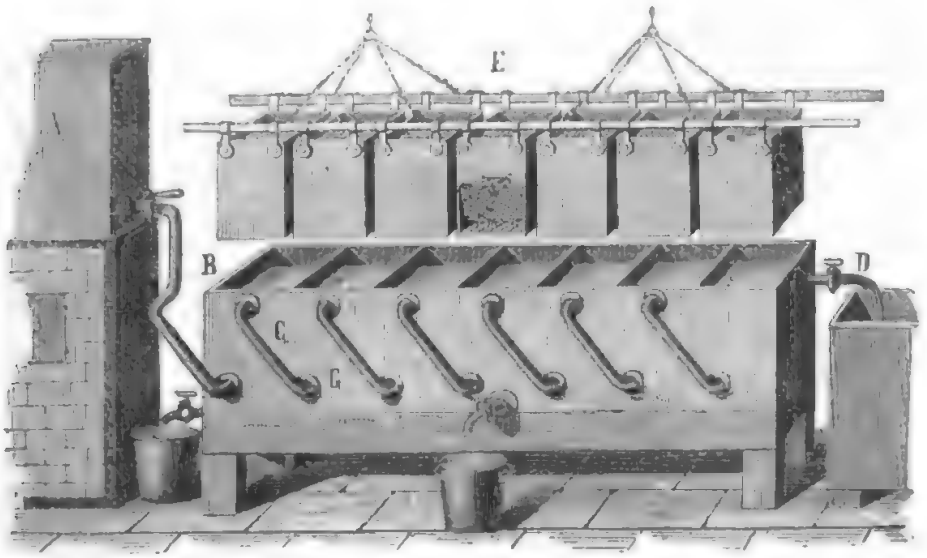
divenuti gonfi; indi si spreme l'olio dai semi, il quale poi si distilla con alcole. Questo modo primitivo di operare reca con sè varii inconvenienti, tra cui quello di una durata di tempo troppo lunga e del non difficile irrancidire della materia grassa, e del fermentare dei fiori.

Per ovviare agli sconci accennati, Piver immaginò un apparecchio, quale è rappresentato dalla fig. 199. Si compone di un recipiente a doppia colonna, alte 3 m., larghe 2, e comunicanti fra di loro nel fondo. Portano nell'interno graticci di tela metallica su cui sono stratificati i fiori, e tra i detti graticci è disposta alternamente una lastra di vetro o di rame argentato, attaccata da un sol lato ad una delle pareti delle colonne e libera per gli altri tre lati, su cui si dispone una materia grassa non liquida, stratificatavi non a modo di una spalmatura orizzontale, ma fattavi cadere in cilindretti finissimi, strizzati fuori da un torchio che la costringe ad attraversare una piastra pertugiata sottilmente con moltissimi pertugi. In alto delle due colonne vi sono due mantici, disposti in guisa che, mentre uno di essi s'inalza, l'altro si abbassa. Per tale disposizione si provoca una corrente continua di aria, la quale passa e ripassa dall'alto in basso e dal basso in alto, pigliando via per la comunicazione che è nel fondo tra i due recipienti, e l'aria passando e ripassando sui fiori ne rapisce l'essenza volatile, la porta in contatto della materia grassa, sottilmente divisa, che è distribuita sulle lastre di vetro o di metallo, e ne la imbeve in modo che, scorso breve tempo, ne rimane bene impregnata. Questa maniera di estrazione fu detta *processo pneumatico* dall'inventore.

Nella maniera descritta si opera a freddo; ma per certi fiori si adopera l'olio caldo, come sarebbe sui fiori di arancio, e l'acacia farnesiana e le rose: si procede per digestione in bagno maria, tenendo sommersi i fiori per un quarto d'ora nell'olio, e poi traendoli fuori, spremendoli, e riversando l'olio spremuto nel bagno maria; si seguita con nuovi fiori e lo stesso olio fino a che ne sia saturo della parte aromatica. Le proporzioni che più comunemente si osservano, sono di 2 a 6 chil. di fiori per 1 chil. di olio, ponendone più o meno, secondo che siano più o meno ricchi di parte aromatica.

Piver si vale a quest'oggetto di un apparecchio di sua invenzione, a cui diede il nome di *saturatore razionale*, e che è rappresentato dalla fig. 200 Col mezzo di esso si possono saturare di profumo 800 chilogr. in un giorno di grasso fuso, contenuto

Figura 200.



in sette compartimenti immersi in bagno maria, e comunicanti fra di loro, e così disposti che il grasso liquefatto o l'olio scorrano con certa rapidità dal primo al secondo, mediante canne di trabocco che formano le comunicazioni. Il grasso (o l'olio) scende dal serbatoio A, entra nel primo scompartimento B pel fondo, e raggiunto il limite del trabocco C, ne fluisce fuori riversandosi nel secondo scompartimento G, e similmente continuando fino all'estremo, d'onde esce in ultimo per D. I fiori sono contenuti in cassette di tela metallica, sostenute da sbarre trasversali. Vi si rinnovano poi i fiori in modo, che il rinnovamento cominci dal lato opposto di quello ov'è il serbatoio del grasso fluido o dell'olio. Si leva la

Digitized by Google

cassetta prima, in cui i fiori sono esausti, vi si mettono freschi, e si trasporta in luogo dell'ultima, mentre le intermedie furono spinte innanzi, cioè la seconda in posto della prima, la terza della quarta, ecc. fino alla settima in posto della sesta. Per tale manovra l'olio od il grasso uscente dal serbatoio incontrando i fiori spogli in parte finisce per esaurirli; mentre quello che scorre nell'ultimo compartimento porta via ai freschi l'eccesso del profumo. La materia grassa satura di essenza si versa in cilindro con alcole, e il cilindro si chiude con tutta esattezza, indi si fa muovere circolarmente, col mezzo di un congegno apposito, seguitando il movimento per 24 ore. L'alcole rapisce alla materia grassa il profumo di cui si era impregnata, e se ne hanno alcolati che poi si adoperano per la profumeria.

Chardin e Massignon giunsero ad ottenere le essenze di certe piante che ne contengono in proporzioni minimissime, distillando con poc'acqua gli olii fissi che n'erano imbevuti per digestione, e poscia saturando con sale l'acqua aromatica, e dibattendola con etere: dall'etere per evaporazione spontanea rimase l'olio essenziale come residuo. Così facendo ebbero saggi delle essenze di fragole, di lamponi, di tuberosa, di gelsomino, di mughetto, che possono considerarsi come vere rarità chimiche e di costo grandissimo. Così procedendo il prodotto che si ottiene possiede in alto grado la fragranza del fiore, tranne che in certi casi vi si sente un non so che dell'odore di acido grasso, perchè nella distillazione con acqua una tenue quantità dell'olio fisso si saponifica e passano tracce di acidi grassi volatili.

La paraffina può prestare utili servigi in cambio delle materie grasse, dacchè s'impadronisce con avidità dei profumi e li tiene tenacemente senza che si trasfonda odore eterogeneo.

Quando ne è satura si cola in tavolette, le quali si conservano per l'occorrenza, ed allorchè se ne voglia estrarre l'olio essenziale, si procede col mezzo dell'alcole, come fu detto in precedenza.

Millon propose fino dal 1857 l'uso del solfuro di carbonio per la estrazione delle essenze. Si deve adoperare solfuro di carbonio perfettamente purificato; e vi si fanno macerare i fiori odoriferi, contenuti in recipiente cilindrico, pel quale al dissotto si fa entrare un afflusso del solfuro, che poi trabocca dall'alto, seco trasportando la sostanza odorosa, ed insieme con essa le sostanze grasse e cerose contenute nel vegetale. Passando in apparecchio distillatorio, scaldato a bagno maria, il solfuro si ricupera e ne rimane una materia molle, e talvolta solida, ricchissima di principio aromatico. Occorre che ne sia espulsa una tenue quantità del solvente che vi rimane imprigionata, perchè toglierebbe la soavità della fragranza.

Piver rese industriale il processo indicato da Millon, particolarmente per ottenere i profumi della radice d'iride, dell'eliotropio e della tuberosa. Fa agire il solfuro in apparecchi speciali che devono essere a perfetta chiusura, ed in cui è introdotto un afflusso continuo del solvente, aiutandone l'affluire con una tromba aspirante, per impedire che la tensione dei vapori del solfuro non faccia ostacolo al suo fluire continuato. Distillando poi il solfuro saturo a 45° ed ottenuto il profumo come residuo, questo si scalda a bagno maria entro un evaporatore chiuso, fornito di un agitatore, facendovi anche passare, per la migliore riuscita, una corrente di aria.

In cambio del solfuro di carbonio si possono adoperare per lo scopo indicato l'etere, il cloroformio e la parte più volatile che si ritrae dalla distillazione dei petrolii.

Infine diremo che quando si vogliano ottenere le essenze volatili di certe gommoresine, come sarebbe della mirra, conviene valersi del suggerimento di Bonastre, il quale consiglia di far digerire a freddo la gommoresina nell'alcole, porre a svaporare la soluzione alcolica a bassa temperatura o meglio nel vuoto, e poscia distillare il residuo con acqua. Un tale espediente torna opportuno, perchè, ponendo direttamente a distillare con acqua la gommoresina quale si trova, la parte gommosa si rigonfia in modo notevole, ed oppone impedimento al facile vaporizzare dell'essenza.

Graves, per separare gli olii essenziali sciolti dall'acqua aromatica, cioè dagli idrolati, suggerì di mescere all'idrolato una certa quantità di olio grasso, indi emulsionarlo con potassa. L'emulsione s'impadronisce dell'essenza e si raccoglie in alto, seco portandola. Si decanta dall'acqua, si decompone con un acido, e l'olio reso libero, e saturo dell'essenza, si distilla con alcole.

In ultimo, a compimento di quest'articolo, daremo in tre tavole le cifre che esprimono la proporzione degli olii essenziali ottenuti per via di distillazione dalle diverse sostanze naturali aromatiche, conforme ai dati raccolti da Raybaud, da Piesse e da Chardin e Massignon, aggiungendo anche la quantità di essenze ottenute comparativamente per ispremitura e distillazione dalle scorze dei frutti delle auranziacee.

Quantità di essenze ottenute da cinquanta chilogrammi di piante (Raybaud).

Assenzio maggiore	gr.	60
» minore	»	19
Angelica (radice di)	»	140
Anice	»	590
Arancio (fiori d') di Parigi	»	27
» di Provenza	»	150
Badiano	»	560
Camomilla secca	»	42

Digitized by Google

Cannella del Ceylan	gr.	375
» della Cina	»	375
Cerfoglio	»	14
Coclearia	»	15
Coriandolo	»	68
Cubebe	»	605
Arthemisia dracunculus	»	195
Lauro (foglie fresche)	»	160
Lauro ceraso	»	64
Macis	»	30
Matricaria	»	30
Menta	»	56
Moscata	»	515
Mandorle amare (panello)	»	70
Pimento di Giamaica	»	387
Pepe nero	»	560
» bianco	»	530
» di Guinea	»	2
Rose (petali)	»	2
» di Provenza	»	8
Ruta	»	20
Sabina	»	480
Sassafrasso	»	32
Tanasia	»	150

Quantità di essenze che si estrae da ciascuna pianta, conforme ai risultati ottenuti da Piesse.

Nomi delle piante	Quantità delle piante in chilogr.	Essenza estratta grammi
Scorza di arancio	5	312
Maggiorana fresca	10	93,50
» secca	50	93,50
Menta piperita fresca	50	93,50 a 123,50
» » secca	10	74,90 a 99,60
Origano secco	10	50,20 a 74,90
Timo secco	10	30,80 a 46,30
Calamo aromatico	10	74,90 a 99,60
Anice	10	224,90 a 299,50
Carvi di Germania	10	399,60
Garofani	1	156,73
Cannella	10	74,90
Cassia	10	74,90
Legno di cedro	10	89,00
Macis	1	93,81
Moscata	1	93,81 a 123,62
Melissa fresca	25	25,50 a 38,50
Focaccia di mandorle amare	5	22,05
Radice di iride	50	446,00
Foglie di geranio	50	56,00
Fiori di lavanda	50	836,50 a 892,00
Foglie di mirto	50	139,50
Patchouli	50	780,50
Rose di Provenza	50	2,60 a 3,45
Legno di Rodi	50	83,50 a 111,00
Legno di sandalo	50	836,50
Vetiver o radice di kus-kus	50	418,25

Quantità di essenze estratte per distillazione da cinquanta chil. della pianta.
(Chardin e Massignon).

Assenzio maggiore	gr.	90
» minore	»	50
Aglio secco	»	32
Angelica fresca	»	65
Arancio (corteccia d')	»	400
» fiori	»	50
Artemisia annua fresca	»	990
Calamo aromatico	»	600
Cassia (legno di), *ribes nigra*	»	17
Cedro (legno di)	»	650
Arthemisia dracunculus verde	»	150
Ginepro (bacche di)	»	410
Isopo fresco	»	450
Luppolo secco	»	150
Mandorle amare	»	450
Iride	»	50
Maggiorana coltivata fresca	»	67
Menta piperita fresca	»	85
Patchouly	»	950
Pepe alepy	»	1025
Rose (legno di)	»	375
Salvia fresca	»	175
Senape nera	»	190
Vetiver	»	75
Tanasia	»	450
Zenzero	»	550

Tavola delle quantità di essenze ottenute per distillazione, come fu trovato da Zeise, operando su cento chil. della pianta.

Assenzio fresco (*Absynth. officinale*)	120 gr.
Amomo, semi (*Myrthus pimenta*)	2 chil. $^1/_2$ a 3 chil.
Anice (*Pimpinella anis.*)	2 chil.
Anice stellato (*Illic. anis.*)	da 4 chil., 150 gr. a 4 chil., 440 gr.
Cardamomo (*Alpin. card.*)	2 chil., 90 gr.
Carvi (*Carum carvi*)	da 3 chil., 370 gr. a 4 chil., 250 gr.
Garofani (di Bourbon)	18 chil.
» del Zanzibar (*Caryoph. arom.*)	da 16 chil. a 16 chil. 500 gr.

Digitized by Google

Cascarilla, corteccia (*Croton. elect.*)	da 300 a 360 gr.
Camomilla romana (fiori secchi) (*Anthem. nob.*)	275 gr.
» volgare (*Matric. chamomilla*)]	da 60 gr. a 270 gr.
Cedro, legno (*Pinus cedrus*)	da 1 chil., 180 gr. a 2 chil., 120 gr.
Cannella (*Laurus cinnam.*)	da 420 gr. ad 1 chil., 690 gr.
» di Giava	1 chil., 210 gr.
Copaibe (*Copaifer off.*)	da 58 a 67 chil.
Cubebe (*Piper cubeb.*)	da 390 a 730 gr.
Cipresso (*Cupress. thyoid.*)	3 chil., 260 gr.
Finocchio (*Fœnic. vulg.*)	da 3 chil. 500 gr. a 3 chil., 775 gr.
Ginepro (bacche) (*Juniper comm.*)	da 520 a 550 gr.
Lauro (bacche) (*Laur. nobil.*)	da 680 a 780 gr.
Macis (*Myrist. moscat.*)	420 gr.
Mandorle amare (*Amygdal. comm.*)	da 360 a 420 gr.
Menta piperita secca	680 gr.
Noce moscata (*Myrist. mosch.*)	3 chil., 660 gr.
Pesche (mandorle di) (*Amygdal. persic.*)	da 840 gr. ad 1 chil.
Pepe di Batavia (*Piper nigr.*)	2 chil., 420 gr.
» di Singapore	2 chil., 300 gr.
Sabina (erba) (*Junip. sabin.*)	2 chil., 750 gr.
Sandalo bianco (legno di pianta giovane) (*Santal. alb.*)	da 1 chil., 250 gr. a 2 chil., 750 gr.
Sassafrasso (legno) (*Laurus sassafr.*)	750 gr.
Senape di Olanda (*Sinap. nigr.*)	da 210 a 330 gr.
» d'Italia	da 210 a 300 gr.
Zenzero (radice di) (*Zingib. off.*)	1 chil., 210 gr.

Tabella delle quantità di olio essenziale ottenuto in due modi dalle auranziacee.

Frutti raccolti nel Nizzardo		Giallo della scorza	Essenza per ispremitura	Essenza per distillazione
Bergamotto	gr.	3550	80	»
Cedro	»	»	50	72
Limoni	»	3550	60	44
Citrus limetta o limone dolce	»	3500	30	34
Arancio	»	2600	80	80
Curaçao secco del commercio, per chilogrammo				198

ESSENZE DI PETROLIO od ETERE DEL PETROLIO (*chim. tecn.*). — Si dà questo nome al prodotto più volatile dei petrolii americani, i quali, secondo le ricerche di Klein Schmidt, allorquando sono sottoposti alla distillazione, forniscono i seguenti prodotti:

	Punto di bollitura		Peso specifico		Nome
Olio che distilla a	38°		0,60		*rigolene o cherosolene.*
» »	76	da	0,63	a 0,61	*gazolina.*
» »	137	da	0,67	a 0,63	*nafta.*
» »	149	da	0,73	a 0,67	*benzina.*
» »	204	da	0,78	a 0,72	*cherosene.*
» »	260	da	0,82	a 0,78	*cherosene.*
» »	316	da	0,82	a 0,78	*cherosene pesante.*
» »	371				*paraffina solida.*

Digitized by Google

L'essenza di petrolio (o rigolene o gazolina) in varii luoghi dove si distilla il petrolio si lascia svanire per evaporazione spontanea, non trovandosi ancora tanto smercio da esserne utile la raccolta, ed anche a cagione del pericolo che apporta la sua distillazione, per la grande volatilità e la somma infiammabilità del suo vapore. Tuttavolta al presente si comincia a tenerne più conto, perchè s'incominciò pure ad usarla in qualche applicazione. Schorlemmer, avendola sottoposta all'analisi, trovò che consisteva in idruro d'epsile, col punto di bollitura a 34°, ed avente il peso specifico di 0,6263 a 17°.

Bigelow la descrive come un idrocarburo senza traccia di ossigeno, più leggiera di qualsivoglia altro liquido e del peso specifico di 0,625, col punto di bollitura a 21,11, e di una tale rapidità di evaporazione, da far discendere il mercurio a — 30°.

Fronmuller la descrisse pure come un liquido chiaro, incoloro, volatile, del peso specifico di 0,662, non mescibile coll'acqua, solubile negli olii grassi e nell'alcole, e di reazione neutra.

Sauerwein studiò il rigolene derivante da una fabbrica di Brema, e n'ebbe de' campioni il cui peso specifico fu riconosciuto di 0,655, 0,686 e 0,749. Stando al dottor Quireck, dai petrolii americani grezzi, sottoposti alla rettificazione, se ne otterrebbe da 43 a 44 per 100.

Sauerwein osservò che il più leggiero dei tre campioni esaminati cominciava a bollire verso 40°; il secondo verso 50°; il terzo verso 100°. Tenendo conto soltanto dei due primi, come i più volatili, e come quelli che non potrebbero essere adoperati per l'illuminazione a cagione della loro somma infiammabilità, pensò di ritrarne qualche utile partito nelle arti, e verificò che possono servire vantaggiosamente per digrassare gli abiti macchiati d'unto, per disciogliere la gomma elastica in cambio degli olii leggieri di bitume, ed in ultimo per sostituire l'essenza di trementina a diluire le mescolanze dei colori e le vernici ad olio essiccativo. Conobbe a questo proposito che le essenze di petrolio sono da preferire a quella di trementina, perchè nell'evaporare non lasciano residuo di sorta, e seccano rapidamente, mentre l'essenza di trementina abbandona un lieve residuo vischioso, che fa ritardare la disseccazione. Tuttavolta non è da tacere che se la detta essenza ritarda il disseccare della vernice, apporta in contraccambio un qualche utile, poichè, mantenendo in una certa mollezza la composizione, impedisce che infragilisca e si fenda qua e là.

Avendo tentato di valersi del rigolene e simili per disciogliere la resina dammara, non vi riuscì; come pure non consiglia di valersene pel copale ed il succino, per i pericoli troppo facili d'infiammazione, dovendosi operare a caldo. Per lo contrario, gli tornarono proficue le essenze di petrolio per la diluzione delle vernici di copale, a cui ne può essere aggiunto il 50 per 100 senza che avvenga separazione della parte resinosa e la materia s'intorbidi. Le vernici così diluite riuscirono fluide a sufficienza per poterle stendere con facilità, ed in ventiquattr'ore la vernice era disseccata.

Affine di conoscere il grado di volatilità delle essenze di petrolio, il detto autore fece le seguenti esperienze:

20 grammi di rigolene del peso specifico di 0,665 esposti all'aria libera svanirono compiutamente in ventiquattr'ore;

20 grammi di altra essenza di petrolio del peso specifico di 0,686 ebbero duopo di quarantott'ore per dissiparsi in totalità;

20 grammi di olio rettificato di petrolio del peso specifico di 0,749 non isminuirono che del 28 per 100 in ventiquattr'ore. La volatilità andò sempre più diminuendo, tantochè occorsero ventitre giorni perchè potesse svanire per intero.

Fatte esperienze di confronto coll'essenza di trementina, trovò che 20 grammi di essa diminuiscono in peso, nel 1° giorno, di 8,5 per 100; nel 2°, di 10 per 100, e successivamente continuò la diminuzione, finchè a termine di sedici giorni si era svaporata una quantità corrispondente a 98,5 per 100, lasciando un residuo di 1,5 molle e denso.

Bigelow tentò l'applicazione del rigolene di 0,625 a produrre effetti anestetici in sostituzione dell'etere e del cloroformio, ben s'intende ad uso esterno, ed ottenne la insensibilità della pelle nel termine di 5" a 10"; Fronmuller, adoperando quello di 0,662 ad uso interno, lo trovò utile come medicamento nella broncorrea cronica e nell'enfisema polmonare, amministrandolo nella dose di 20 goccie ripetutamente durante la giornata: n'ebbe la respirazione più libera, l'urina più copiosa e diminuzione di gonfiamento ai piedi. In dose più gagliarda l'infermo provò sensazione di calore nello stomaco ed aumento di pulsazioni. Associatolo coll'iodio e colla canapa indiana, ne conseguì qualche vantaggio in forma di frizioni nelle pleurodinie e nelle nevralgie, e da solo nei reumatismi e nelle nevralgie decise.

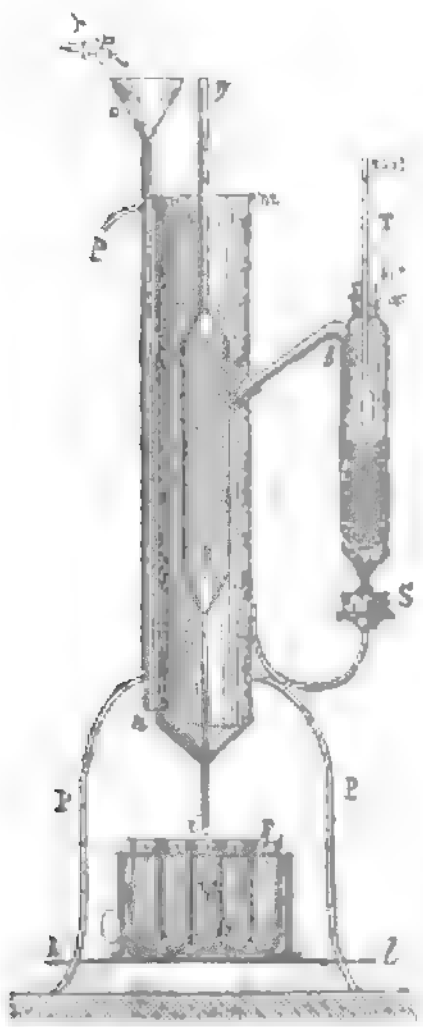
Essenze di bitume e di schisto, ed apparecchio per la distillazione delle essenze di bitume e di schisto a riconoscerne il valore di vendita. — In aggiunta di quanto esponemmo circa alle essenze di petrolio, diremo che dalla distillazione dei bitumi e degli schisti si ritraggono olii leggieri, che portano pure il nome di essenze, differenti in ciò dalle precedenti, che hanno maggiore il peso specifico e il punto di ebollizione più elevato. Si usano per fabbricarne le materie coloranti dette di anilina, per vernici e per digrassare; e poichè si vendono ad un prezzo diverso, a seconda della maggiore o minore facilità di smercio, e sono aggravati di dazii differenti,

Digitized by Google

perciò fu pensato da Regnault di costruire un apparecchio, col mezzo del quale determinarne esattamente la volatilità e con essa il valore.

Consta di una piccola caldaia cilindrica A (fig. 201) di rame, fornita di un collo incurvato *b c* e di una gola *a*; il collo entra a sfregamento nella tubulatura laterale *d* del refrigerante B, il quale consta di un grosso cilindro di ottone *e f* terminato da tubi metallici, più stretti, *f g* ed *e i*, in alto ed in basso, ed è contenuto ermeticamente da un recipiente metallico *m n*. Una corrente di acqua, il cui scolo è regolato da chiavetta *r*, cade nell'imbuto *o*, innestato

Fig. 201.



nel tubo laterale *o n*, per mantenere freddo di continuo il refrigerante B; da un trabocco *p* esce l'acqua scaldata per la refrigerazione.

L'apparecchio è sostenuto da un quadrippiede P P, che porta una traversa scorrente *h l* in cui si fa trascorrere un sostegno V, nel quale sono cinque campanelle contigue e divise in centimetri cubici. Con tale disposizione si può far passare ciascuna campanella sotto l'orifizio del recipiente.

Quando si vuole operare, si prende con una pipetta, simile a quella che si usa per saggi alcalimetrici, una quantità dell'essenza che corrisponda a 100 c. c. e si fa cadere per la gola *a* nella caldaietta A, la quale non deve essere piena oltre i due terzi. S'innesta un termometro T nella detta gola col mezzo di un sovero, tenendo l'asta del termometro a tal punto, che il grado 80 esca appena dal sovero, emergendo così fino a 250° a cui deve potersi inalzare il mercurio. Per distillare il liquido si fa uso di una lampada ad alcole S munita di un regolatore, affine di crescere o diminuire la fiamma, oppure di un becco a gas.

Per venire ad un caso pratico, suppongasi che si vogliano ottenere separatamente le essenze che distillano prima dei 100°, indi quelle che passano da 100 a 120°; da 120 a 140°; da 140 a 160°, e finalmente da 160 a 180°. In tal caso si disporranno le campanelle contenute da V in modo che la prima F sia al dissotto dell'orifizio *i*; si fa bollire il liquido, si raccoglie ciò che passa fino a 100°, tenendo l'occhio al termometro. Non appena la colonna di mercurio oltrepassa il grado mentovato, si fa passare la seconda campanella sotto *i* e vi si lascia fino a che il termometro segni 120°. Si procede colla terza campanella, indi colla quarta e colla quinta raccogliendo partitamente quanto distilla fino a 140°, a 160° ed a 180°; poscia si spegne la lampada e l'operazione è compiuta.

Coll'apparecchio descritto la condensazione dei vapori si fa per intero, e quasi non ne sfugge traccia per la tubulatura *g*; il liquido condensato discende per *e i* raffreddato continuamente dall'acqua, che si muta senza interruzione nel recipiente *n m*. I prodotti raccolti di mano in mano nelle campanelle graduate 1, 2, 3, 4, 5 sono ad ugual temperatura, la quale a un dipresso è l'ambiente; si notano i volumi di ciascun liquido in c. c., e si ammette che questi rappresentano in centesimi i pesi delle differenti essenze ch'erano nell'olio di schisto e di bitume o nel petrolio. È ben vero che si incorre in un piccolo errore, perchè differiscono le densità tra liquido e liquido; ma è un errore trascurabile qualora si tratta di un saggio commerciale.

Lo stesso apparecchio può servire per distillazioni frazionate nei laboratorii di chimica e per riconoscere se un dato liquido distilli a temperatura costante.

ESSICCAZIONE (*chim. gen.*). — È la maniera di togliere l'acqua intrapposta da quelle sostanze che si vogliono ridurre in istato di perfetta secchezza; restringendosi per lo più a quella parte che tengono per assorbimento, e non ispingendo l'azione fino al punto da togliere anche l'acqua combinata e da renderle anidre.

L'essiccazione si fa pei corpi, comunque sia lo stato in cui si trovano, gasosi, liquidi o solidi. Molte volte è un'operazione semplice e di poca durata, e basta l'azione di una temperatura convenientemente elevata; altre volte la temperatura dev'essere portata ad un grado notevole; altre volte basta soltanto la temperatura ordinaria in un'atmosfera secca.

Non si procede all'analisi quantitativa dei corpi se non furono previamente liberati dall'acqua igrome-

Digitized by Google

trica, anzi non si passa a pesarne la quantità per l'analisi se non sono compiutamente secchi. È manifesto che non si potrebbe conoscere con esattezza la quantità vera della sostanza su cui si deve operare qualora non siane tolta la quantità variabile dell'acqua contenutavi, ed è cosa di tale importanza per la esattezza dei risultati, che molte sostanze, delle quali si ebbe talvolta l'analisi imperfetta, non diedero le cifre vere per cagione dell'acqua che vi era rimasta imprigionata.

Prima di procedere all'essiccazione, fa d'uopo di conoscere in modo preciso quali siano le proprietà della materia in istato di secchezza; si deve sapere se perda l'acqua o solo stando all'aria, o in atmosfera secca, o a 100°, od a calore forte; quali siano i termini da non oltrepassare, perchè, spogliandosi dell'umidità, non perda nel tempo medesimo taluno de' suoi componenti.

Giovandosi di tali cognizioni, si dovrà scegliere il modo più conveniente per la essiccazione, ottenuta la quale, s'introdurranno immediatamente in recipienti di chiusura ermetica, o più comunemente in campanelle o tubetti di pareti resistenti, affine di poterle chiudere con soveri lisci e che si possano calcare con forza. Gioverà ancora, per maggiore sicurezza, che il turacciolo sia coperto con un cappelletto di gomma elastica.

Ciò premesso, verremo a dire quali i mezzi principali onde si riesce meglio all'intento.

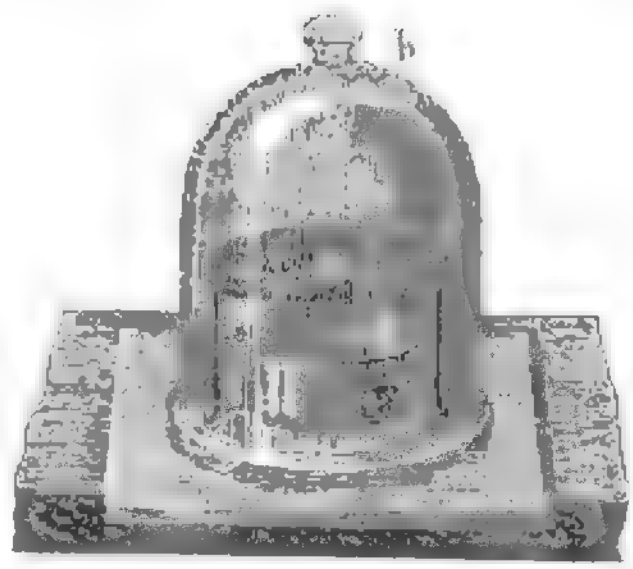
Disseccazione dei corpi solidi.

Corpi che perdono l'acqua in contatto dell'aria atmosferica. — Certi corpi, come il solfato e il carbonato di soda, esposti all'aria sfioriscono con facilità, perchè perdono una parte dell'acqua di cristallizzazione. Per cui è difficile seccarli perfettamente, ossia privarli dell'acqua intrapposta, senza che ad un tempo non soggiacciano ad un principio di efflorescenza, ossia abbandonino una parte dell'acqua combinata. In questi casi, il miglior modo di procedere consiste nel tritarli in mortaio, riducendoli in polvere, stratificarli sopra fogli di carta bianca da feltro, coprirli con altri fogli, premere acciò la carta si imbeva dell'umidità infrapposta, polverizzarli di nuovo, ripetere la spremitura fra nuova carta, e seguitare finchè in ultimo la carta non appaia più inumidita.

Se poi i corpi da disseccare siano di quelli che perdono l'acqua igroscopica all'aria, e che sfioriscono in atmosfera seccata artificialmente, si ridurranno in polvere, si spremerà la polvere fra carta, si stenderanno in sottili strati sopra altro foglio di carta bibula e si lascieranno per qualche tempo all'aria, guardandoli frattanto dalla polvere e dai raggi diretti del sole. Si opera in tal modo pel solfato di magnesia e pel doppio solfato di soda e di potassa.

Corpi che non soffrono alterazione nell'aria secca, ma perdono a 100° l'acqua combinata. — Dapprima si macineranno finamente, poi si stenderanno in istrato sottile in cassulina di vetro o di porcellana poco profonda, e si collocheranno sotto campana contenente un vaso in cui è versato dell'acido solforico concentrato. L'aria dev'essere stagnante nello spazio compreso dalla campana, nè però deve comunicare coll'atmosfera esterna; al quale effetto si usano apparecchi chiamati essiccatoi, come quello della fig. 202. *a* è una lastra di vetro colla superficie smerigliata; *b* una

Fig. 202.



campana pure di vetro, il cui labbro è a smeriglio e spalmato di sego o di una composizione fatta con sego, cera vergine e trementina; *c* è un recipiente cilindrico largo e basso, che si empie fino a $^2/_3$ di acido solforico concentrato; *d* è un disco di lamina di ferro sostenuto da tre piedi e con parecchi fori di grandezza diversa, in cui si pongono vetri da orologio, cassuline ecc. colla materia da disseccare.

Nella fig. 203 si rappresenta un secondo essiccatore, il quale consta di un grande bicchiere cilin-

Fig. 203.

drico col labbro a smeriglio e spalmato di sego; contiene, fino ad $^1/_4$ della sua capacità, acido solforico concentrato, in cui pesca e d'onde s'inalza un filo di piombo *e*, che fa da sostegno alla cassula: si

Digitized by Google

chiude con un disco di vetro a faccia smerigliata e perfettamente piano.

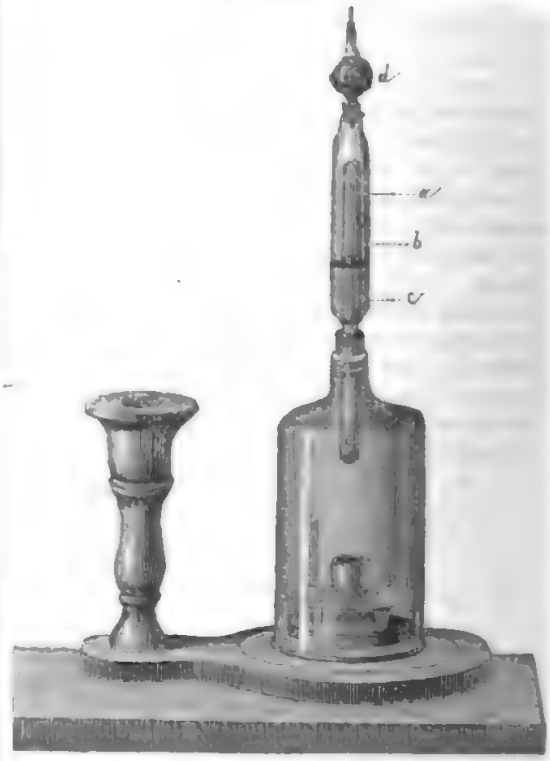
Nella fig. 204 abbiamo un essiccatore che si può trasportare facilmente da un luogo ad un altro e perfino sulla bilancia. È una specie di tabacchiera cilindrica di vetro robusto, coll'orlo smerigliato, e che si chiude con coperchio smerigliato nell'interno vicino al labbro, e spalmato di sego nella smerigliatura, acciò chiuda con perfezione maggiore. Il diametro della parte inferiore della scatola è di 100 a 105 mm. all'esterno, e le pareti hanno la grossezza di 6 mm. all'incirca; la bocca ha 80 mm. di diametro, e dal fondo fino al collo vi è l'altezza di 65 mm.; il collo poi è lievemente conico con 15 mm. di altezza, e il coperchio ha le dimensioni del pezzo inferiore. Il labbro del collo è armato di un anello di ottone, su cui si pone un triangolo di filo di ferro o di platino per collocarvi la cassula, od il crogiuolo che contiene la sostanza disseccata al calore, e che si mette caldo entro l'apparecchio, acciò nel raffreddare non assorba umidità.

Fig. 204.

Schroetter immaginò un altro essiccatore, di cui diamo la figura (205). Esso è fatto in modo che l'aria, dilatata dal calore del crogiuolo che vi si sottopone, può avere sfogo, subito per mezzo del tubo *a*, indi per due fori laterali che sono nella parte inferiore del tubo *b*, ed in ultimo le bolle dell'aria dilatata escono dal gonfio *d*, pieno di cloruro di calcio, dopo avere attraversato in precedenza dell'acido solforico contenuto in *c*. Allorchè non si vedono più bolle di aria passare per l'acido solforico, è segno che si è stabilito l'equilibrio fra la pressione interna e l'esterna; il crogiuolo poi raffreddandosi apporta un ristringimento dell'aria nella campana, onde in allora ne rientra per il gonfio *d*, facendo un cammino inverso di quello dell'aria che si era dilatata. Una campanella *e* è fermata al dissotto dell'apparecchio, ma in modo da non chiudere ermeticamente, per via di solchi intagliati nel turacciolo, ed ha per oggetto di raccogliere le tenui quantità di acido solforico che potessero passare per *a*. Finalmente il piede *f* fa da sostegno alla campana (Fresenius).

Questo essiccatore è utile pel raffreddamento delle sostanze senza che si trovino in ambiente di aria rarefatta, e reca il vantaggio che nel tirarle fuori non riassorbono dell'aria, e con essa dell'umidità.

Fig. 205.



I corpi da essiccare devono essere tenuti nell'atmosfera secca fino a che il loro peso non soggiaccia a diminuzione, ed occorrono tre pesate successive, di peso invariato, per essere certi che tutta l'acqua igroscopica fu dissipata.

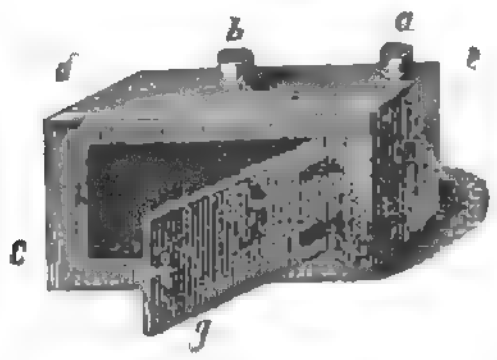
Qualora poi si trattasse di composti ammoniacali inchinevoli a perdere ammoniaca nell'aria libera, si adopererà per sostanza disseccatrice non l'acido solforico, ma la calce viva, a cui sia stata aggiunta una piccola quantità di sale ammoniaco. Con tale espediente l'atmosfera nella campana rimane satura di ammoniaca.

Corpi che perdono tutta l'acqua a 100° senza soggiacere ad alterazione. — Per essiccare questi

Digitized by Google

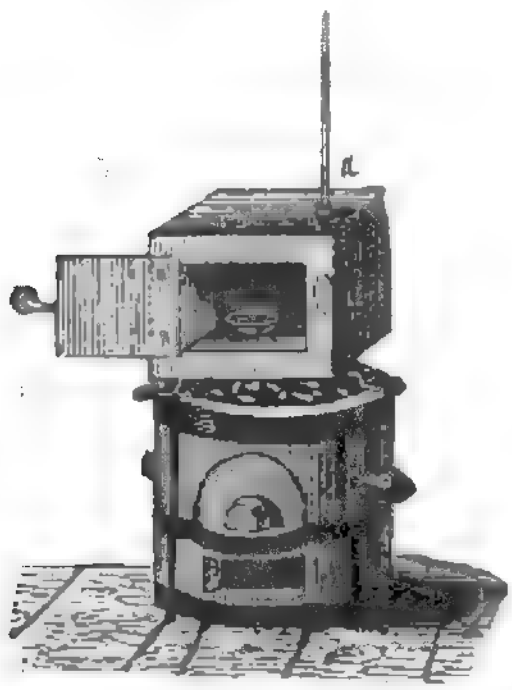
corpi si usa la cassetta a doppia parete di Gay-Lussac, che si empie a metà con acqua di pioggia, scaldandola o con becco di gas, o con lampada ad alcole o ad olio, od anche colla bragia accesa (fig. 206 e 207). Porta due tubulature in alto; quella di mezzo si chiude con turacciolo e nell'altra si calca un altro

Fig. 206.



turacciolo portante una cannuccia di vetro aperta per lo sfogo del vapore. Quando si scalda a gas, ad alcole, o ad olio, dovrà avere la lunghezza di circa 13 centimetri soltanto, con 10 centim. di profondità interna, 9 di larghezza e 6 di altezza. La temperatura interna non s'inalza mai fino a 100°; tuttavolta quando si vuol raggiungere questo grado si mette nella tubulatura di mezzo un sovero con un cannello che si piega, e che indi va esternamente a tuffarsi in bicchiere pieno d'acqua, mentre nell'altra tubulatura il turacciolo porta un cannello ad imbuto, il cui estremo al dissotto si immerge nell'acqua dell'intraspazio fino a 4 centimetri dal fondo.

Fig. 207.



Nei grandi laboratorii l'apparecchio è disposto in modo e con tali dimensioni che serve per alambicco, e se ne raccoglie acqua distillata. In tal caso la cassetta ha una forma rettangolare alquanto allungata, di 120 centim. di lunghezza, 60 di larghezza e 24 di altezza; sulla parete anteriore si hanno due serie di cassettine per la disseccazione, sovrapposte, ciascuna delle quali ha da 11 a 12 centim. di larghezza e di profondità con 8 centim. di altezza, con taluna però di qualche maggiore dimensione, come sarebbe di 15 a 16 centim. di larghezza e di profondità. Col bagno così disposto si possono seccare più sostanze ad una volta, e ciascun operatore può disporre del proprio compartimento.

In generale, le materie da essiccare stanno in vetro da orologio, che s'introducono nella stufa con altro vetro uguale di sopra, che poi si capovolge sul primo quando si procede a pesare. Prima di collocare i vetri sulla bilancia si deve attendere che sieno raffreddati, e qualora le sostanze fossero igroscopiche, per impedire che non attirino umidità nel raffreddare, converrà che i due vetri sieno tali da combaciare perfettamente insieme, e tenuti fermi da una pinzetta che li stringe forte, e poi messi sotto campana con acido solforico (fig. 208). Sono cautele indispensabili e che si devono osservare nella massima

Fig. 208.

generalità dei casi. La pinzetta poi è formata da due striscie di ottone sottili, della lunghezza di 10 centimetri e della larghezza di 1 centim, saldate agli estremi per un'estensione di [illegible] o [illegible] millim., e che si devono pesare ogni volta coi vetri, come parte integrante del tutto insieme.

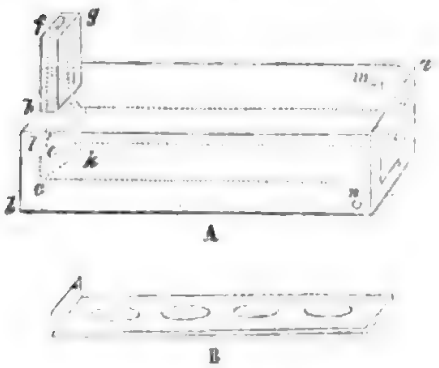
Diversamente furono modificate le stufe ad aria calda, secondo i diversi bisogni dell'essiccazione; in quest'Opera, nel vol. III, pag. 9 e seg., abbiamo dato i modelli di quelle di tal genere che si usano nei laboratorii inglesi; qui riferiremo quelle che si adoprano più di frequente nei laboratori di Germania, come furono descritte dal Fresenius.

La fig. 209 rappresenta una stufa molto comoda, nella quale la disseccazione si fa per lo scaldamento diretto dell'aria. In A si vede il complesso dell'apparecchio; *a b* è una cassetta di latta o di rame, entro la quale è saldata la cassettnia *c d*, comunicante col canaletto ascendente *e f*, circondato per tre lati dalla cavità *g h*, la quale cavità comunica colla cassetta *a b*, e che non ha orifizio nella parte superiore. In *i* è un foro rotondo che comunica colla cassettina *c d* e può essere chiuso da un sovero, e la bocca *l k* si chiude con un registro acconcio che si manda innanzi e indietro tra due guide. Quando sen e fa uso, si empie per metà l'intraspazio tra la cassetta e la cas-

Digitized by

settina interna, versandola per mezzo del collo *m*, mentre si tien chiuso il foro *n* che serve a vuotare l'acqua dopo che si cessò dall'operare. Si scalda fino a bollitura, si dispongono i vetri dell'orologio sulle cavità della piastrina B, che si introduce in *l k*, indi si chiude col registro. Nel caminetto *h g*, scaldato dal vapor d'acqua, una corrente ascendente d'aria calda produce pel foro *i* l'ingresso di una corrente d'aria fredda, la quale passando sulla sostanza ne va togliendo l'umidità.

Fig. 209.



Questa maniera di stufa è poco diversa da quella che fu immaginata da Soubeiran, e pubblicata nel 1842 nel *Journal de Pharmacie et de Chimie*.

Dicemmo che entra nel foro *b* una corrente d'aria fredda continua, e siccome ciò potrebbe impedire che la sostanza fosse scaldata fino a 100°, ad evitare l'inconveniente si può introdurla per mezzo di un tubo posto al dissotto della cassettina *cd* e comunicante coll'apertura *i*; così disponendo, l'aria prima di passare sulla sostanza trovasi già scaldata a 100°.

In cambio della gola *m* si possono avere sulla parte superiore della cassetta diversi fori circolari di grandezze differenti, da chiudere con coperchi, e comodissimi per collocare cassuline in cui si evaporino o si concentrino dei liquidi.

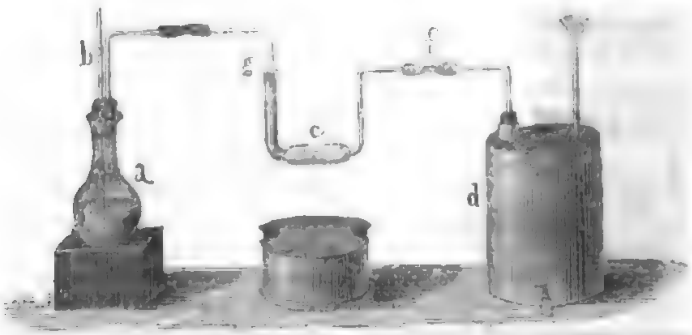
A norma dei bisogni, si dà alla cassetta una lunghezza di 20 a 30 centim., un'altezza e profondità di 10 centim. circa, col canaletto di 5 centimetri di larghezza e 2,5 di altezza.

Qualora si volesse una corrente d'aria più rapida di quella che produce il caminetto di richiamo *h g*, si potrebbe col mezzo di un gasometro o di qualunque altra disposizione spingere aria pel foro *b*, purchè sia stata disumidita in precedenza coll'acido solforico o col cloruro di calcio; e qualora si desiderasse una temperatura superiore a 100°, si empirebbe con olio l'intraspazio della cassetta (che in questo caso dev'essere di rame), e si infigge un termometro nella gola *m* perchè indichi la temperatura a cui si vuole mantenere il bagno.

In altri casi occorre di essiccare la sostanza entro tubetto piuttosto che in istufa, e servono a tal uopo il disseccatore che fu descritto in quest'Opera nel vol. II, pag. 167, o l'altro somigliante, di cui diamo la figura (fig. 210). La sostanza è rinchiusa nel gonfio *e* del tubo *gof*, il quale da un lato è congiunto colla bottiglia di vetro *a* in cui è dell'acido solforico, e che porta nel turacciolo un cannello *d*, pel quale entra l'aria esterna attirata dall'aspiratore, costretta a gorgogliare per l'acido ed ivi a spogliarsi dell'umidità.

Il detto tubo di essiccazione è congiunto in *f* coll'aspiratore *d*, avente la chiavetta al fondo *e*, la quale quando sta aperta lascia discendere l'acqua, produ-

Figura 210.



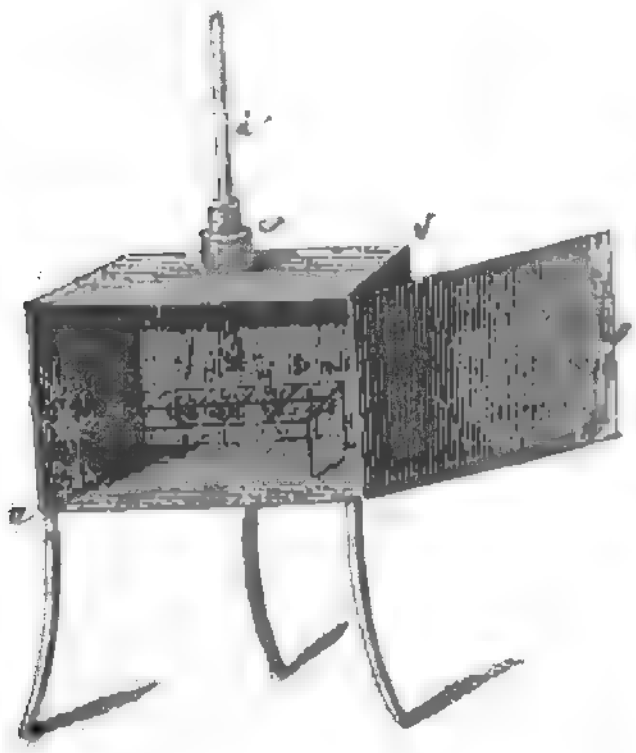
cendo un richiamo d'aria per l'interno dell'apparecchio. Frattanto si ha una cassetta di latta con coperchio mobile *e* a due intagli contrapposti, entro cui si fa discendere il bulbo *c*, e nella quale si scalda l'acqua ad ebollizione col mezzo di fiamma a gas o di lampada ad alcole; quando l'acqua è in bollore si apre la chiavetta *e*, l'aria disseccata comincia e continua ad entrare, e regolandone la corrente si fa

Digitized by Google

che non si raffreddi di troppo nel suo passaggio. Siccome poi con acqua semplice la sostanza contenuta in *n* non attingerebbe mai la temperatura di 100°, perciò torna meglio di valersi per bagno di una soluzione satura di sale marino. Prima dell'operazione il tubo *gef* dev'essere stato pesato, e si ripeserà dopo il passaggio dell'aria, asciugandolo accuratamente ogni volta, e anche lavandolo quando fu tenuto immerso nell'acqua salata.

Corpi i quali non abbandonano l'acqua intrapposta che imperfettamente a 100°, e che si decompongono al calore rovente. — L'essiccazione di tali sostanze si opera in bagno d'olio o di aria a temperatura di 110 e 120°, od a calore più forte, con o senza corrente d'aria, talvolta nel vuoto e talvolta in un'atmosfera di acido carbonico sotto debole pressione. La fig. 211 rappresenta una stufa di rame robusta a saldatura di ottone che si usa in tali cir-

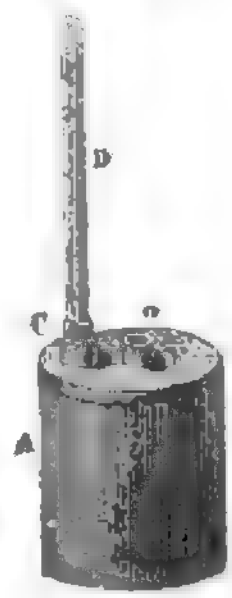
Fig. 211.



costanze; *ab* è il corpo della stufa avente da 15 a 20 centimetri di larghezza e di profondità ed un'altezza corrispondente. Nella faccia superiore ha una gola *c*, nella quale si innesta con sovero un termometro *d*, il cui bulbo deve discendere fino nel mezzo dell'interno, entro il quale si vede una graticella *e* di filo metallico, su cui si posano le sostanze in vetri da orologio. Si chiude la porta, si scalda con gas, coll'alcole o coll'olio, e si osserva il termometro per indi regolare l'altezza della fiamma, quando si arriva al punto in cui deve essere essiccata la sostanza. Affine di diminuire il raffreddamento della stufa derivante dell'irradiazione interna, si potrà circondare l'apparecchio con una cassetta di cartone, la cui parte anteriore sarà staccata per toglierla o metterla a parte, a seconda del bisogno.

Un'altra stufa per il detto scopo è quella rappresentata dalla fig. 212. A è una cassetta cilindrica di rame con pareti robuste, del diametro di 9 centimetri e dell'altezza di 11, che si chiude con coperchio ad orlo stretto B, nel quale sono due gole CE, la prima per ricevere un termometro D che indica la temperatura, e la seconda per l'uscita del vapore acquoso. Nell'interno, alla metà dell'altezza, stanno tre sporgenze, su cui si mette un triangolo da sostenere il crogiuolo contenente la sostanza. Il bulbo del termometro dev'essere vicino, per quanto è possibile, senza tuttavolta toccare il triangolo. Si scalda colla lampada a gas o ad alcole, e si mantiene per un dato tempo, quanto è presumibile che tardi la sostanza ad essere essiccata, poi si spegne la lampada, si lascia raffreddare la stufa finchè non iscotti toccandola, si leva il crogiuolo e si trasporta sotto campana con acido solforico fino al suo raffreddare completo.

Fig. 212.



Altra stufa ad aria calda è quella della fig. 213, che serve per l'essiccazione delle sostanze entro un tubo a bolla con corrente di aria secca.

È costrutta a modo di scatola fatta di lamiera di ferro. Porta dinanzi una porticina che si chiude a battente in *eg*, ed ha le dimensioni seguenti: in lunghezza $ab=0^m,20$; in larghezza $ac=0^m,13$; in altezza $ad=0^m,12$; nell'apertura della porta in lunghezza $cf=0^m,11$, e nell'altezza $eg=0^m,06$; il diametro delle due tubulature laterali è di $0^m,016$. Per osservare la temperatura dello scaldamento si fa discendere il bulbo del termometro *h* fino a toccare da un lato il tubo a bolla ed alla medesima altezza, onde la gola *h* non deve essere precisamente nel mezzo della larghezza della faccia superiore, ma 1 centim. circa di più verso uno degli orli. Affine di ottenere una corrente d'aria secca, in uno dei tubi laterali si infigge una canna contenente cloruro di calcio, e nell'altra tubulatura un tubo a bolle unito ad un aspiratore. Dapprima si deve produrre una corrente rapida, che poi si rallenta in appresso. Col mezzo di questa stufa si ottengono facilmente temperature che si inalzano da 200 a 260°.

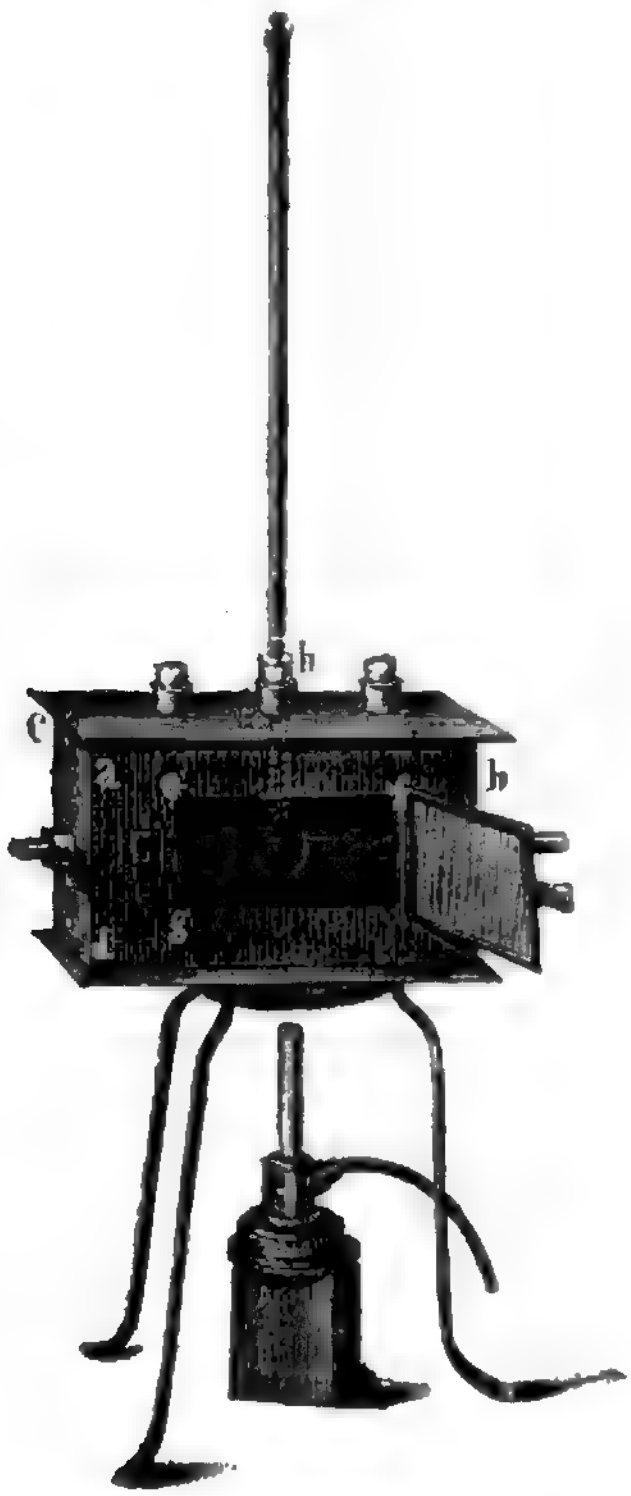
La stufa ad aria calda, rappresentata dalla fig. 214, è disposta in guisa che si opera l'essiccazione alternamente coll'aria secca e col vuoto.

a è un recipiente robusto di rame a saldatura di ottone e con due gole; *b* è una piccola campanella in cui si introduce la sostanza; *c* è un termometro per misurare le temperature; *d* è una canna con clo-

Digitized by Google

ruro di calcio per la disseccazione dell'aria che si

Fig. 213.

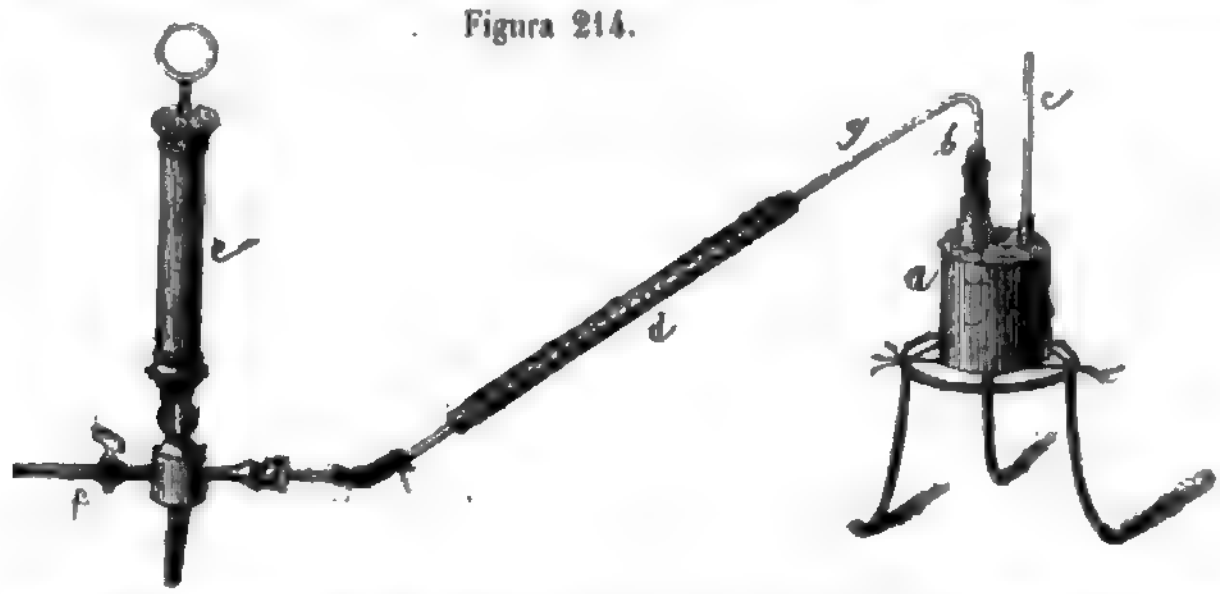


lascia rientrare dopo avere operato il vuoto; *e* è una piccola tromba pneumatica. Si procede scaldando *a* fino al grado occorrente, indi si opera il vuoto in *bg*. Diminuendo la pressione interna, la formazione del vapore acquoso si agevola d'assai, ma trascorso qualche minuto, si schiude la chiavetta *f* perchè l'aria rientri, si secchi nella canna *d*, e nell'uscire di nuovo porti via il vapore acquoso che occupava lo spazio *bg*. Si ripetono più volte le operazioni alterne del vuoto e del rientrare dell'aria, finchè si vegga che il cannello *g*, circondandolo con cotone imbevuto di etere, non mostra goccioline o annebbiamento di vapore condensato.

Come bagno d'olio può servire la stufa di Gay-Lussac già descritta, empiendone a $^2/_3$ l'intraspazio con olio di semi di rape purificato, e si riconosce il grado dello scaldamento mediante un termometro che si immerge col bulbo fino quasi al fondo del bagno d'olio. Anche la stufa della fig. 214 dev'essere scaldata ad olio, e in questo caso, quando si vuole pesare la sostanza disseccata, si opera con campanella *b* di quella che sta immersa nell'olio, e nella quale si fa entrare perchè soggiaccia all'azione del calore.

Si hanno sostanze organiche, le quali portate a temperatura elevata si dimostrano facilmente alterabili dall'azione dell'ossigeno atmosferico, onde torna indispensabile di essiccarle senza che l'aria v'abbia ad intervenire. A tale effetto giova l'apparecchio di Rochleder, quale si vede nella fig. 215. H è un tubo a chiave che si avvita in *a* sulla tromba pneumatica, a cui succede un tubo ad U pieno di cloruro di calcio, e congiunto col recipiente S, di vetro robusto, di largo collo, in cui si pone la sostanza da essiccare, contenuta in larga campanella di vetro. Per un secondo cannello di congiunzione il pallone S è unito al secondo tubo C', pieno eziandio di cloruro di calcio, e con infrapposta la chiavetta H'; finalmente il tubo C' è connesso per *b* con un sacco di gomma elastica, od una vescica piena di acido carbonico. Quando si vuole operare si scalda il bagno d'olio B fino alla temperatura conveniente, che si

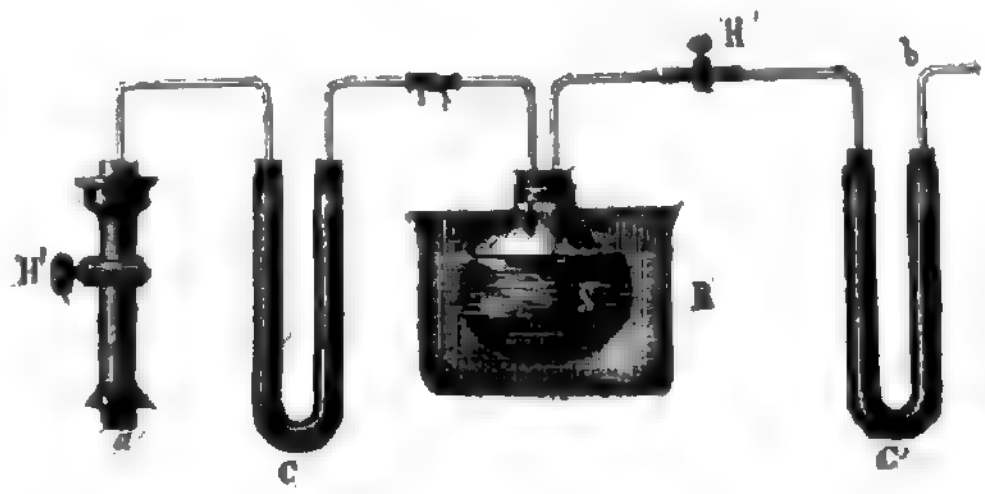
Figura 214.



osserva col mezzo di un termometro che sta immerso nell'olio. Tenendo chiusa la chiave H' e aprendo l'altra chiave H, indi mettendo in giuoco la tromba sottoposta, si estrae l'aria dall'interno di S; ciò ese-

guito, si chiude la detta chiave H, e si apre a poco a poco l'altra chiave H', per cui l'acido carbonico del sacco di gomma elastica entra per *d*, si spoglia dell'umido in C' e si diffonde per entro S e C. Scorso breve tempo, si chiude H', si apre H e si rinnova il vuoto. Si fa rientrare acido carbonico di nuovo, si ripete il vuoto, e così successivamente per un' ora almeno, con che la sostanza rimane perfettamente disseccata.

Figura 215.



In cambio dell'olio, taluni preferiscono la paraffina, che costa poco, adempie all'ufficio necessario e non diffonde fumi disgustosi.

Fig. 216.

Per le analisi della chimica industriale od agronomica, nelle quali spesse volte occorre di essiccare a temperatura elevata parecchie materie, giova il disco essiccatore di Fresenius, rappresentato dalla fig. 216.

È un disco di ghisa avente 21 centim. di diametro, 37 millim. di grossezza, e del peso all'incirca di 8 chil. Lo sostengono tre robusti piedi dello stesso metallo. Sottoponendovi una lampada a gas, si scalda regolarissimamente, e se ne ha con facilità la temperatura occorrente. Porta nella faccia superiore sei pozzetti, a distanza uguale dal centro, forbiti nell'interno, ed in cui si possono collocare piccole casseruole di ottone, aventi 55 mm. di diametro interno e 18 millim. di profondità. Ciascuna casseruola ha il suo manico verso la periferia che posa in un pozzetto corrispondente, e che porta un numero progressivo dall'1 al 6, numero ripetuto sul disco a fronte delle casseruole, acciò non si commettano errori nel collocarle a posto. Il centro dei pozzetti è a distanza di 65 millim. dal centro del disco, e gli orli delle casseruole sono a pelo della superficie, delle quali cinque servono per contenere le sostanze da essiccare, ed una pel termometro. In questa si mette un cerchio di ottone che oltrepassa l'orlo per 3 centim. all'incirca; vi si immerge il termometro in modo che tocchi il fondo col bulbo, e si empie con limatura di rame o di ottone.

Corpi i quali non soggiacciono a decomposizione al calore rovente. — Questi corpi, come il solfato di barita, il solfato di potassa, ecc., possono essere facilmente spogliati della loro umidità mediante la calcinazione in crogiuolo di platino o di porcellana colla lampada ad alcole o a gas. Attinto il rovente, si lascia raffreddare alquanto il crogiuolo, indi si trasporta sotto campana con acido solforico, finchè discenda alla temperatura ordinaria, e poi si pesa.

Essiccazione dei precipitati.

Allorquando nelle analisi si deve procedere a rendere secco perfettamente un precipitato per sottometterlo all'analisi, occorrono diverse cautele, le quali verremo qui esponendo. Se il precipitato raccolto sul feltro sia di quelli che lasciano particelle aderenti alla carta, in modo da non poterle staccare, in allora occorre che sia fatto essiccare il feltro insieme col precipitato, e si pesi con esso. Si suole

Digitized by Google

molte volte raccogliere il precipitato sopra due feltri identici, l'uno posto entro l'altro, togliendo poi il feltro esterno dopo l'essiccazione e collocandolo nell'altro piatto della bilancia per contrappeso di quello che contiene il precipitato. Così facendo si suppone che due feltri di ugual diametro siano anche di peso uguale, mentre si sa per prova che ciò non è vero, poichè due feltri di uguale grandezza e anche piccoli possono differire di 20 a 30 milligrammi ed anche di più. Laonde torna meglio che si secchi e si pesi il feltro prima di raccogliervi il precipitato, e che siasi certi che non contiene veruna materia capace di essere sciolta dai liquidi che lo devono attraversare.

Si eseguirà l'essiccazione del feltro nel bagno maria, nel bagno d'aria o nel bagno d'olio a temperatura uguale a quella in cui si deve essiccare la sostanza.

La pesata si eseguirà fra due vetri d'orologio nelle maniere già descritte, o dentro crogiuolino di platino, od in qualsivoglia recipiente chiuso, che non attiri e non lasci attirare l'umidità. Quando si suppone che tutta l'umidità sia discacciata, si colloca il feltro entro i due vetri da orologio nel crogiuolino, i quali devono essere stati scaldati in precedenza, e si lascia raffreddare sotto campana con acido solforico, poi, determinato il peso, si toglie il vetro capovolto, si mette al dissotto e si introduce col feltro nella stufa, per ripesare dopo trascorso un qualche tempo: quando si fa uso del crogiuolo se ne leva il coperchio e si procede in modo uguale. Se le due pesate risultano identiche è segno che il feltro è ben secco, onde non rimane che da notare il peso dei due vetri insieme colla pinzetta, ovvero il crogiuolo insieme con quello del feltro secco.

Il precipitato che poi è raccolto sul feltro, lavato e sgocciolato, si toglie colle debite cautele dall'imbuto, si adagia da un lato su carta bibula, si pone a seccare in luogo tepido e privo di polvere, e così secco si pone nei due vetri pesati in precedenza o nel crogiuolo di platino, e si compie l'essiccazione nella stufa. Quando si crede che sia al termine si capovolge il secondo vetro sul primo chiudendoli colla pinzetta, o si copre il crogiuolo col coperchio, trasportandoli sotto campana con acido solforico a raffreddare. Si pesa, e notato il peso, si rimette nella stufa, si procede ad una seconda pesata, e si considera l'operazione a termine quando tra l'ultima e la precedente non si riscontri differenza, od almeno non sia che di qualche decimilligrammo. Sottraendo in ultimo dal suo totale quello del feltro e dei vetri o del crogiuolo, si avrà il peso del precipitato secco.

Se il precipitato empisce il feltro, o quasi, se contenesse troppa acqua d'imbibizione o la carta fosse talmente sottile da dubitare che il feltro si squarciasse nel levarnelo, in allora si deve lasciare nell'imbuto fino ad essiccazione quasi compiuta, coprendolo con carta bibula e ponendolo su bicchiere cilindrico od a calice, ma da cui fu tolto il fondo, che dev'essere scaldato in bagno di sabbia o in bagno maria. In cambio di bicchiere si possono usare coni di latta aperti ai due estremi (fig. 217 e 218), di 10 a 12 centim. di altezza, di 7 ad 8 centim. di

Fig. 217.

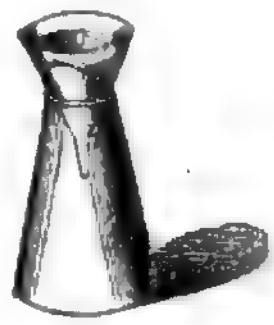


Fig. 218.

diametro inferiore, e di 4 a 6 di diametro superiore. La temperatura dello scaldamento si dovrà eseguire tutt'al più a 100°, od a più blanda temperatura, secondo la natura della sostanza, e non si procederà a togliere il feltro dall'imbuto tranne che quando si vede che l'umidità intrapposta è svanita in modo da resultarne secca la carta.

Essiccazione dei liquidi.

Abbiamo liquidi miscibili coll'acqua e che la ritengono più o meno fortemente, ed altri i quali, sebbene non siano miscibili in essa, nondimeno ne ritengono una certa quantità, che può occorrere loro sia tolta, particolarmente quando si deve procedere all'analisi. Per disseccarli fa d'uopo considerare dapprima se volatili o fissi, se alterabili dal calore o dall'ossigeno atmosferico, indi valersi o di un mezzo o dell'altro, conforme alla loro natura diversa.

Liquidi non volatili. — Abbiamo tra di essi i grassi neutri, la glicerina, ecc. Per la loro essiccazione si può fino ad un certo punto tenerli in vaso piatto a bagno maria, e quando si tratta della glicerina, in bagno d'olio, per portarne la temperatura da 140 a 150°. Anche il vuoto (allorchè si tratta di piccole quantità) può giovare ottimamente, ed in ispecie per disidratare del tutto la glicerina, contribuisce efficacemente a portarle via le ultime traccie dell'acqua, operando sotto campana con acido solforico. Se il grasso liquido da disseccare soffrisse facile irrancidimento in contatto dell'aria, converrebbe in allora od operare in istufa, entro cui in cambio d'aria vi sia un'atmosfera d'idrogeno o di anidride carbonica, od anche semplicemente valersi del vuoto.

Liquidi volatili. — Si può farli digerire con sostanze avidissime dell'umidità e che non rechino alterazione nè isomerica, nè di stato chimico, tenen-

doli o a freddo o a blanda temperatura, agitando di tempo in tempo, ed avendo chiuso il recipiente acciò una porzione della sostanza non si disperda volatilizzandosi. La materia disseccante non dev'essere neppure miscibile con essi, cioè non vi deve essere solubile nella benchè menoma parte. Il cloruro di calcio fuso, la potassa fusa, la calce viva e recente, l'acido fosforico anidro, e in qualche caso l'acido solforico monidrato possono rendere utili servigi a quest'uopo. La digestione dev'essere protratta a lungo e la materia disseccante quando è solida deve rimanere per una parte non liquefatta dall'umidità assorbita.

Altre volte si fa distillare sulla materia essiccante il liquido da disumidire, ripetendo la rettificazione sopra nuova materia, e dopo digestione protratta per ciascuna operazione. Per tale maniera tutta l'acqua rimane fissa nelle materie disseccanti e il liquido volatile si raccoglie nel condensatore raffreddato opportunamente. Si può anche nel distillare valersi del refrigerante a reflusso, affinchè l'ebollizione del liquido sulla materia essiccante si replichi più volte continuatamente.

Un mezzo efficace di disidratare i liquidi volatili consiste nell'indirizzarne il vapore attraverso tubi ad U, od apparecchi cilindrici alti e stretti, contenenti la materia essiccante ben disidratata ed in pezzetti, tuffati in bagno caldo, di modo che il vapore procedendo entro l'apparecchio non abbia a soffrire condensazione. Per esempio, l'alcole e l'etere possono essere spogliati di tutta l'acqua contenuta quando si fanno permeare in forma vaporosa attraverso colonne di calce viva in pezzetti e tenuta a temperatura superiore di qualche grado a quella in cui l'uno e l'altro liquido incominciano a bollire.

Essiccazione dei gas.

Molti gas trasportano seco del vapore acquoso, sia che ne siano avidi, sia per semplice mescolanza, onde la necessità di essiccarli, o quando debbono essere condotti a reagire senza intervento d'umidità, ovvero allorchè se ne voglia eseguire l'analisi. Non è a credere che un gas si spogli troppo facilmente dell'umidità, e bene se ne avvidero Dumas, Brunner e Boussingault allorquando procedettero all'analisi dell'aria, poichè dovettero farle attraversare, per disumidirla perfettamente, parecchi tubi ad U, con pomice imbevuta di acido solforico concentrato, affinchè tutto il vapore acquoso rimanesse assorbito. Loro occorsero non meno di due tubi ad U con pomice o vetro imbevuto d'acido solforico e dovettero condurre l'aspirazione dell'aria a bolle a bolle, poichè, qualora fosse proceduta più sollecitamente, una parte del vapore acqueo sarebbe sfuggita alla forza assorbente dell'acido.

Anche tubi pieni di pezzetti di cloruro di calcio possono giovare a tal uopo, ma con sicurezza minore, dacchè l'acido solforico è uno dei disseccanti più gagliardi.

Se il gas non ha affinità o non soffre alterazione dall'acido e non occorre una essiccazione perfetta, si può farlo gorgogliare in una boccia a due gole contenente dell'acido solforico concentrato; ma se occorre che il gas sia privo d'umidità al massimo grado, in allora alla bottiglia a due gole si fa succedere uno o due tubi ad U pieni di pomice solforica, od anche uno con pomice solforica e l'altro con pezzetti di cloruro di calcio fuso. In qualsivoglia caso lo sviluppo del gas che si deve essiccare sarà condotto cautamente, affinchè la corrente gasosa feltri con lentezza per la materia disseccante.

Se il gas fosse combinabile o decomponibile dall'acido solforico, può valere, come dicemmo, il cloruro di calcio, ma anche questo in certi casi non può servire, quando ha la proprietà di assorbire il gas, come col gas ammoniaco, o reagire, come col gas solforoso o con alcuni altri gas di natura acida.

Ogniqualvolta si vuole analizzare un gas ben disseccato s'incomincia a farlo passare per le materie disseccanti, lasciandone disperdere una data quantità, quella cioè che fu bastevole per espellere l'aria atmosferica dall'apparecchio, a meno che non sia stata tolta col mezzo della tromba pneumatica. Espulsa l'aria, si congiunge coll'estremo dell'apparecchio, d'onde esce il gas essiccato in pallone fornito di chiave e nel quale si fece il vuoto, aprendo la chiave in modo che il gas rientri gradatamente.

Occorre che si abbiano tubi per l'essiccazione di grandezza e lunghezza diversa e che si tengano ben suggellati per valersene all'uopo.

Alle volte si essicca un gas dentro la campana che lo contiene nel bagno idrargirico, introducendovi una materia disseccante, come sarebbe il cloruro di calcio fuso; altre volte, come pel gas cloro e per esperienze delicate, si usa un bagno di acido solforico monidrato. Si ha un bicchiere cilindrico ed alto, in cui si versa l'acido solforico e vi si tuffa una campana a chiave e graduata, tenendo aperta la chiave affinchè essa vi si immerga tutta quanta, empiendosi dell'acido e lasciando che n'esca l'aria. Dopo ciò si fa comunicare la chiave coll'apparecchio d'onde il gas si svolge, e quando ne fu introdotto per circa 5 centimetri si toglie la comunicazione e si fa calare abbasso la campana, affinchè il gas che ne è scacciato porti seco l'aria atmosferica rimasta. Si rinnova la comunicazione coll'apparecchio di sviluppo, e si lascia che il gas entri nella campana finchè ne sia quasi piena, indi si chiude la comunicazione. Il gas rimanendo in contatto per qualche ora coll'acido solforico sottostante si spoglia dell'umidità. La campana suol rimanere galleggiante da se medesima; tuttavolta, qualora si tema che si pieghi o da un lato o

Digitized by Google

dall'altro, si deve mantener ferma con qualche mezzo conveniente.

È stato controverso se riescasi realmente a rendere perfettamente privi di umidità i gas valendosi dei mezzi essiccanti più efficaci. Dubrunfaut affermò che qualsivoglia gas, il quale sia stato essiccato con uno dei mezzi comuni, suole contenere $0^{gr},005$ di acqua per litro. Myers confermò quanto era stato trovato dal Dubrunfaut, e diede inoltre un mezzo sicuro per accertare se un gas essiccato contenga o no acqua igroscopica. A tale effetto si fa passare il gas nel solfo bollente, e indi in soluzione di nitrato d'argento. Il vapore acqueo nell'incontro col solfo ad alta temperatura dà nascimento ad anidride solforosa e ad acido solfidrico, onde nella soluzione argentica si formano solfuro d'argento ed acido solforico, discernibile con un sale solubile di barita.

Perfino l'anidride fosforica non si dimostrò abbastanza potente per togliere dai gas un residuo apprezzabile di umidità.

ESSILACETONE (sin. *Aldeide β esilica*), $C^6H^{12}O$ (*chim. gen.*). — Per prepararlo si scalda in una storta una mescolanza di bicromato potassico e acido solforico concentrato e vi si aggiunge dell'alcole esilico secondario a poco per volta. La reazione è molto energica e distilla un liquido oleoso di odore penetrante. Quest'olio è distillato di nuovo su bicromato potassico e acido solforico diluito, poi si lava con soluzione acquosa di potassa e si essicca sul carbonato di potassio.

È un liquido di odore penetrante e aromatico, che bolle a 127° sotto pressione di $761^{mm},2$ ed è solubile in 100 volumi d'acqua. La sua densità è:

a $0° = 0,8298$

a $50° = 0,7846$

quindi il suo coefficiente di dilatazione da 0° a 50° è $= 0,0576$.

Trattato, in soluzione alcolica, con amalgama di sodio non fissa idrogeno. Col bisolfito sodico dà un composto solido che lascia svolgere l'acetone allorquando è sottomesso all'ebollizione con acqua. Non riduce il nitrato d'argento ammoniacale.

Ossidato con mescolanza di bicromato potassico ed acido solforico, fornisce anidride carbonica, acido acetico ed acido butirrico normale:

$$2C^6H^{12}O + O^{10} = 2CO^2 + 2H^2O + C^2H^4O^2 + 2C^4H^8O^2.$$

La sua formola di costituzione è la seguente:

$$\begin{array}{l} CH^3.CH^2.CH^2.CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

cioè *metilbutilacetone*.

È isomerico col *metilvalerol*, $\begin{array}{l} CH^3.CH<^{CH^3}_{CH^3} \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$ ottenuto da Williamson distillando una mescolanza equimolecolare di valerianato di sodio e acetato sodico, agitando il liquido oleoso ottenuto con potassa e rettificando. È liquido bollente a 120°.

Un terzo isomero è l'*etilbutirrile* di Friedel o *etilpropilacetone*, $\begin{array}{l} CH^3.CH^2.CH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2.CH^3 \end{array}$ ottenuto distillando il butirrato di calcio (vedi quest'Opera, vol. III, pag. 439).

Finalmente un quarto acetone isomero conosciuto è l'*isopropiletilacetone* (*isopropacetone* di Frankland) ed $= \begin{array}{l} CH<^{CH^3}_{CH^3} \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2.CH^3 \end{array}$ bollente a 114° (*vedi* ISOPROPACETONE).

ESSILAMMINE (sin. *Caproilammine*) (*chim. gen.*). — Furono esaminate solamente le essilammine derivanti dall'essile dei petrolii.

Essilammina, $C^6H^{13}.AzH^2$. — Fu ottenuta scaldando per 24 ore in tubi chiusi una miscela di cloruro d'essile e di una soluzione alcolica d'ammoniaca.

È un liquido incoloro limpido, di odore aromatico ed ammoniacale; di sapore caustico ed abbruciante. Bolle a 125-128°; di densità $= 0,768$ a 17°. È solubile in alcole, acqua, etere ed alcole metilico. Sviluppa molto calore combinandosi cogli acidi e forma dei sali ben cristallizzati.

Il suo *cloridrato*, $C^6H^{13}.AzH^2,HCl$, cristallizza in lamine incolore, solubili nell'alcole.

Il *cloroplatinato*, $(C^6H^{13}.AzH^2,HCl)^2PtCl^4$, è poco solubile nell'acqua, si scioglie bene nell'alcole bollente, da cui cristallizza per raffreddamento in bellissime scaglie di un giallo d'oro (Cahours e Pelouze, Rossi).

Cogl'ioduri di metile e d'etile forma degli ammonii sostituiti (Cahours e Pelouze).

Diessilammina, $(C^6H^{13})^2AzH$, e *triessilammina*, $(C^6H^{13})^3Az$. — Si formano nella reazione tra il cloruro d'essile e l'ammoniaca. La prima bolle da 190-195°, la seconda al dissopra di 200°. Formano un cloridrato e un cloroplatinato (Cahours e Pelouze).

Il bisolfito d'enantilammonio scaldato in tubi chiusi a 260-270° con calce potassica fornisce la triessilammina (Gössmann e Petersen, 1857).

ESSILBENZINA (sin. *Fenilessile*), $C^6H^5.C^6H^{13}$ (*chim. gen.*). — Distillando 800 a 1000 litri di

Digitized by Google

benzina commerciale e separando i due e tre primi litri si ha un liquido bollente in gran parte a 70° e contenente molta benzina. Si tratta questo liquido con acido solforico che ne lascia indisciolto $^1/_8$ circa. Questa porzione, dopo varii trattamenti con acido solforico, si lava con potassa, si secca su potassa solida e si rettifica sul sodio. In seguito, per distillazioni frazionate, si ha un carburo $C^{12}H^{18}$ detto *fenilessile* da Greville Williams.

Bolle a 215°: dens. =0,8731 a 13°, dens. del vapore =5,78 (teoria 5,605). Sembra ossidarsi all'aria. Con acido nitrico fornisce un derivato nitrosostituito che trattato con ferro ed acido acetico dà una base col punto d'ebollizione elevatissimo.

Si noti però che la vera costituzione chimica di questo carburo non si conosce con certezza; esso non fu ottenuto per sintesi come gli altri carburi omologhi della benzina.

Un suo isomero è il *parametilamilbenzolo* (*amiltoluene*), $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^5H^{11}\end{cases}$, preparato da Bigot e Fittig, trattando una miscela di toluene, bromato e bromuro d'amile con sodio; si avverta di mettere prima il sodio nell'etere e lasciarvelo sino a che cessa lo sviluppo dell'idrogeno; indi si aggiunge la miscela suddetta. Durante la reazione devesi raffreddare la mescolanza.

È un liquido incoloro, di odore aggradevole, bolle a 213° e non solidifica a −20°: dens. =0,8643 a 9°.

Coll'acido nitrico fumante fornisce il derivato dinitrico, in forma di liquido viscoso, giallo, facilmente scomponibile. Per l'azione del bromo si forma un derivato tribromico $C^{12}H^{15}Br^3$, liquido sciropposo non cristallizzabile. L'acido solfoamiltoluenico $C^{12}H^{18}So^3$ si forma facendo sciogliere il carburo nell'acido solforico fumante. I suoi sali sono amorfi, solubili in acqua ed alcole.

Trattato con mescolanza cromica genera acido *teraftalico* ed acido *acetico*.

ESSILE (sin. *Idruro di laurile* o di *duodecile*, *diessile*), $(C^6H^{13})^2$ (*chim. gen.*). — Nome dato da Gerhardt al gruppo C^6H^{13} che funziona da radicale monovalente nell'alcole essilico e suoi derivati. Dal greco ἕξ, *sei*.

Allo stato libero raddoppia la sua formola ed è $= \begin{matrix}C^6H^{13}\\|\\C^6H^{13}\end{matrix}$, quindi si denomina più propriamente *diessile*.

Il punto di ebollizione e tutte le altre proprietà chimiche concordano per dover ammettere l'identità del *diessile* coll'*idruro di laurile* o di *duodecile* rinvenuto da Cahours e Pelouze (1863) nei petrolii americani e separato per distillazioni frazionate.

Questo carburo si prepara decomponendo colla corrente voltaica una soluzione di enantilato di potassio ed essiccando sul cloruro di calcio l'olio che si separa. Indi si distilla sopra la potassa alcolica per togliere le ultime traccie di acido enantilico, mentre il diessile passa coi vapori alcolici. Si purifica lavandolo con acqua e rettificandolo (Brazier e Gossleth). Esso formasi secondo l'equazione:

$$\underbrace{2\left(\begin{matrix}C^6H^{13}\\|\\CO.OH\end{matrix}\right)}_{\text{ac. enantilico}} = H^2 + \underbrace{\begin{matrix}C^6H^{13}\\|\\C^6H^{13}\end{matrix}}_{\text{diessile.}} + 2CO^2$$

Wurtz per l'elettrolisi d'una miscela di 100 parti d'acido enantilico e 120 p. d'acido valerianico, neutralizzando con potassa e raffreddando a 0°, ottenne un olio che dopo disseccazione sul cloruro di calcio si scinde per distillazioni frazionate in tre porzioni: la prima bollente a 100-140° (dibutile C^8H^{18}), una seconda bollente a 140-180° (essilisobutile) e finalmente una terza che bolle da 180-220°. Da quest'ultima per successive distillazioni separò il *diessile*.

Berthelot (1869) trovò questo carburo, bollente verso 200°, fra i prodotti dell'azione dell'acido solforico sul propilene e dell'acido iodidrico sul tetrapropilene.

Il diessile è un liquido incoloro, oleoso, di densità =0,7574 a 0° (Wurtz); 0,778 a 20° (Cahours). Bolle a 202° (Wurtz); 196-200° (Cahours). La sua densità di vapore fu trovata =5,983 (Wurtz) e 5,972 (Cahours).

È insolubile nell'acqua ma solubile in alcole ed etere. L'acido nitrico e solforico concentrati non lo attaccano. Con la mescolanza di questi due acidi pare che fornisca acido caproico. È difficilmente attaccato dal bromo anche alla luce solare.

Brucia con fiamma chiara; scioglie le materie grasse. Il cloro vi agisce energicamente anche a luce diffusa formando una materia viscosa che sviluppa acido cloridrico per distillazione (Brazier e Gossleth). Cahours e Pelouze per l'azione del cloro e riscaldando leggermente, hanno ottenuto il cloruro di laurile $C^{12}H^{25}Cl$ bollente a 242-245°, di densità =0,933 a 22°.

Metilessile, $C^6H^{13}.CH^3$ (vedi *Eptile idruro*).

Isobutilessile (sin. *Butilcaproile*), $C^6H^{13}.C^4H^9$. Ottenuto da Wurtz come fu esposto più sopra.

La parte dell'olio bollente a 140-180° è sottomessa all'ebollizione con potassio che ritiene qualche composto ossigenato cui era mescolato il carburo. Indi si rettifica.

È liquido, incoloro, bollente a 150-155°.

ESSILE (ACETATO D'), $C^6H^{13}.O.C^2H^3O$ (*chim. gen.*). — Fu preparato per l'azione dell'ioduro d'essile de' petrolii sull'acetato d'argento.

È un liquido incoloro, più leggero dell'acqua e bol-

Digitized by Google

lente a circa 145°. Per l'azione della potassa caustica fu trasformato nell'alcole essilico bollente a 150° (Cahours). Ha una densità di 0,8523 a 0° (Buff).

È liquido più leggero dell'acqua, nella quale è insolubile, bolle a 156° e distilla senza scomposizione. Digerito a 100° con soluzione alcolica di potassa si trasforma in alcole essilico secondario. La sua densità è =0,8778 a 0° e 0,8310 a 50°. Forma un doppio composto col β essilato di sodio. Scaldato in tubi chiusi a 200 220° non si altera.

Schorlemmer (1870) dall'idruro d'essile de' petrolii ottenne due acetati, uno bollente a 158-167° e che fornì l'alcole essilico secondario, e uno bollente a 160-170° che gli diede alcole essilico di Cahours.

Per l'acetato d'essile ottenuto dall'*alcole normale* V. pag. 848.

ESSILE (CIANATO D'), $CAzO.C^6H^{13}$ (*chim. gen.*). — Si prepara trattando l'ioduro d'essile con cianato d'argento.

È un liquido incoloro, insolubile nell'acqua, solubile in alcole ed etere. Bolle al dissopra di 100°.

In questa reazione si forma anche una materia solida, cristallina, che purificata per compressione fra carta bibula, si dimostra come *cianurato d'essile* (Cahours e Pelouze).

ESSILE (CIANURO D') (sin. *Eptilnitrile*), $C^6H^{13}.CAz$ (*chim. gen.*). — Si forma per l'azione di una soluzione alcolica di cianuro di potassio sul cloruro d'essile de' petrolii, a 100-110°.

È un liquido incoloro, di odore d'acido prussico. Trattato con potassa a caldo sviluppa ammoniaca e dà origine ad enantilato di potassio (Cahours e Pelouze):

$$C^6H^{13}.CAz + KHO + H^2O = AzH^3 + \underbrace{C^7H^{13}KO^2}_{\text{enantilato di potassio.}}$$

ESSILE (CLORURO D'), $HC^6H^{13}Cl$ (sin. *Etere essilcloridrico*) (*chim. gen.*). — Si conoscono varii isomeri.

Il *cloruro d'essile ordinario* fu ottenuto da Cahours per l'azione del cloro sull'idruro d'essile de' petrolii americani Si procede nel modo seguente: si fa passare una lenta corrente di cloro per 3 a 4 giorni a luce diffusa, in 250-300 gr. di idruro d'essile; il gas è assorbito rapidamente ed il liquido si colora in giallo, in seguito vi ha sviluppo di calore e di acido cloridrico. In questo modo una parte dell'idruro non resta attaccata e sottoponendo i liquidi a distillazione si raccoglie ciò che passa a 120-140°. Questa porzione è trattata con carbonato di sodio, lavata con acqua, seccata su cloruro di calcio e ridistillata. Si ha così un liquido $C^6H^{13}Cl$ bollente a 125-128°, di odore analogo al cloruro d'amile. È limpido, incoloro, insolubile nell'acqua, ma solubile in alcole ed etere. Di densità =0,852 a 16°; densità di vapore =4,164 (calcolata 4,195). Da questo composto Cahours ottenne molti derivati della serie essilica, come il cianuro, solfuro, ecc. Questi composti sono indicati da alcuni col nome di *α essilici*.

Schorlemmer (1871) ha trovato che per l'azione del cloro sull'idruro d'essile si possono formare due clorori $C^6H^{13}Cl$, uno bollente a 125, l'altro bollente da 126-135°: il primo si forma specialmente per l'azione del cloro *a freddo*. Il cloruro d'essile si forma anche per l'azione del cloruro di fosforo sull'alcole essilico.

Continuando l'azione del cloro sul cloruro d'essile, alla luce diffusa, si sviluppa acido cloridrico e formasi il *cloruro d'essile monoclorurato* o *cloruro di essilidene* = $C^6H^{12}Cl^2$, che è liquido bollente a 180-184°, di densità = 1,087 a 20°. Per l'azione del sodio fornisce essilene.

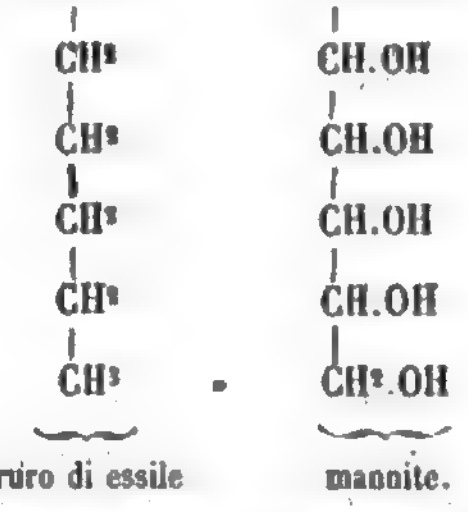
Protraendo l'azione del cloro sul cloruro d'essile si forma l'idruro *d'essile triclorurato* = $C^6H^{11}Cl^3$, che è liquido incoloro bollente a 215-218°, di densità =1,192 a 21° (Cahours e Pelouze). L'idruro *d'essile tetraclorurato* è liquido, non ben esaminato.

Aiutando l'azione del cloro col calore e coi raggi solari si ottiene l'*idruro d'essile esaclorurato* = $C^6H^8Cl^6$ che si presenta in forma di liquido oleoso, stabilissimo, bollente a 285-290°, di densità = 1,598 a 20°.

S'intende che se fosse possibile surrogare questi 6Cl con 6OH si arriverebbe alla mannite

$$= C^6H^8(OH)^6;$$

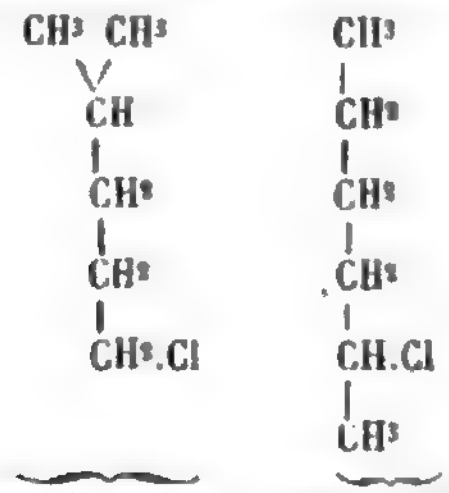
questo corpo infatti si può considerare come un derivato essaidrossilico dell'idruro d'essile normale; infatti:



Il *cloruro d'essile secondario* si prepara saturando l'alcole essilico secondario con gas cloridrico secco, poi scaldando a 100° in tubi chiusi; per distillazione

Digitized by Google

si separa così un cloruro bollente a 120° circa; questo per azione della potassa alcolica fornisce grande quantità di essilene (Erlemmeyer e Wanklyn, 1863). L'isomeria del cloruro d'essile di Cahours con quello β d'Erlemmeyer si spiega colle seguenti formole:



cloruro d'essile α cloruro d'essile β.

Altri isomeri sono i cloruri corrispondenti agli alcoli essilici terziarii (*vedi*).

Il cloruro d'essile *normale* non fu preparato.

ESSILE (IDRURO D'), C^6H^{14} (*chim. gen.*) (sinon. *Idruro di caproile, Dipropile, Exane*). — Carburo saturo della serie C^nH^{2n+2}. Trovato da Greville Williams fra i prodotti della distillazione del boghead, e lo chiamò *propile*.

L'idruro *normale* (dipropile) fu ottenuto da Schorlemmer per l'azione del sodio sull'ioduro di propile normale. Bolle a 69-70° e di dens. =0,6630 a 17°.

Secondo le ricerche di Pelouze e Cahours, i petrolii americani contengono grandi quantità di questo carburo, e da essi può ricavarsi, con vantaggio, a mezzo di distillazioni frazionate. Schorlemmer lo ricavò dalla distillazione del *cannel-coal*.

Purificato per digestione nell'acido solforico concentrato, per lavamenti con carbonato di sodio e disseccato sul cloruro di calcio e quindi rettificato, si presenta in forma di un liquido incoloro mobilissimo, di odore etereo. Bolle a 69-70°, di densità = 0,6745 a 18° (Williams); 0,669 a 16° (Cahours); 0,678 a 15°,5 (Schorlemmer).

È insolubile nell'acqua, ma solubile nell'alcole, etere, acetone ed alcole amilico. Scioglie il liquido degli Olandesi, il solfuro di carbonio, le materie grasse e la paraffina. Nelle arti, una miscela d'idruro di essile con altri carburi è chiamata dagli Inglesi *turpentine substitute*. Scioglie in tutte le proporzioni la nicotina. A caldo scioglie l'anilina, l'iodo, la benzina, nitrobenzina, ecc. Le resine vi sono poco solubili. È un eccellente solvente della naftalina, nitronaftalina e canfora. Brucia con fiamma chiara. L'acido solforico di Nordhausen, l'anidride fosforica e l'acido nitrico non vi hanno azione alcuna. Col cloro fornisce derivati clorurati (*vedi* ESSILE [CLORURO DI]) (Cahours).

Ossidato con acido cromico fornisce acqua, anidride carbonica ed acido acetico; col permanganato di potassio non dà che acqua e anidride carbonica. Sembra che coll'acido nitrico concentratissimo fornisca un acido cristallizzabile (Schorlemmer, 1868). Secondo Berthelot (1867), mantenendo per più settimane in contatto l'idruro d'essile con soluzione di permanganato potassico, sia acida, sia neutra, si forma dell'acido caproico, ma in piccola quantità:

$$C^6H^{14} + O^3 = C^6H^{12}O^2 + H^2O.$$

Erlenmeyer e Wanklyn lo preparano trattando a 160-170° con zinco ed acqua l'iodidrato d'essilene (dalla mannite), oppure lo stesso, con zinco ed alcole. Si forma anche esponendo alla luce solare l'iodidrato d'essilene in presenza di mercurio, secondo l'equazione seguente:

$$Hg + 2C^6H^{13}.HI = HgI^2 + C^6H^{13} + C^6H^{14}.$$

Egualmente si genera quando il sodio agisce sull'iodidrato d'essilene (Erlenmeyer):

$$Na^2 + 2C^6H^{13}.HI = C^6H^{13} + C^6H^{14} + 2NaI.$$

Essendo mescolato ad essilene si toglie questo con acido solforico concentrato.

L'idruro d'essile proveniente dalla mannite è un liquido oleoso, di odore aromatico, che non è attaccato dal bromo alla luce diffusa. Bolle a 68°,5 sotto pressione di 751^{mm},3 (Erlenmeyer); a 71°,5 (Schorlemmer): densità =0,6645 a 16°5. Dale (1865), dall'acido suberico puro trattato colla barite anidra, ottenne un carburo C^6H^{14} bollente a 69°:

$$\underbrace{C^8H^{14}O^4}_{\text{ac. suberico.}} + 2BaO = 2BaCO^3 + C^6H^{14}$$

Riche (1860), scomponendo l'acido enantilico con eccesso di barite, ottenne un carburo C^6H^{14} bollente a 58°: densità di vapore =2,96-3,06 (calcolata, 2,97):

$$\underbrace{C^7H^{14}O^2}_{\text{ac. enantilico.}} + BaO = BaCO^3 + C^6H^{14}$$

Wurtz trovò fra i prodotti dell'azione del cloruro di zinco sull'alcole amilico un idruro d'essile che bolliva a 60°-64°, di densità in vapore =2,64.

Si forma l'idruro d'essile allorquando i carburi $C^{10}H^{16}$, il bitumene, la benzina, il legno, il carbon fossile, ecc. sono sottoposti all'azione dell'acido iodidrico (Berthelot).

Schützenberger (1868) ottenne un carburo C^6H^{14} per l'azione del biossido di bario sull'anidride butirrica.

Warren e Storer (1868) trovarono l'idruro d'essile fra i prodotti della distillazione secca del sapone calcare ottenuto dall'olio di una specie d'aringa. Bolle a 67°,5-69°.

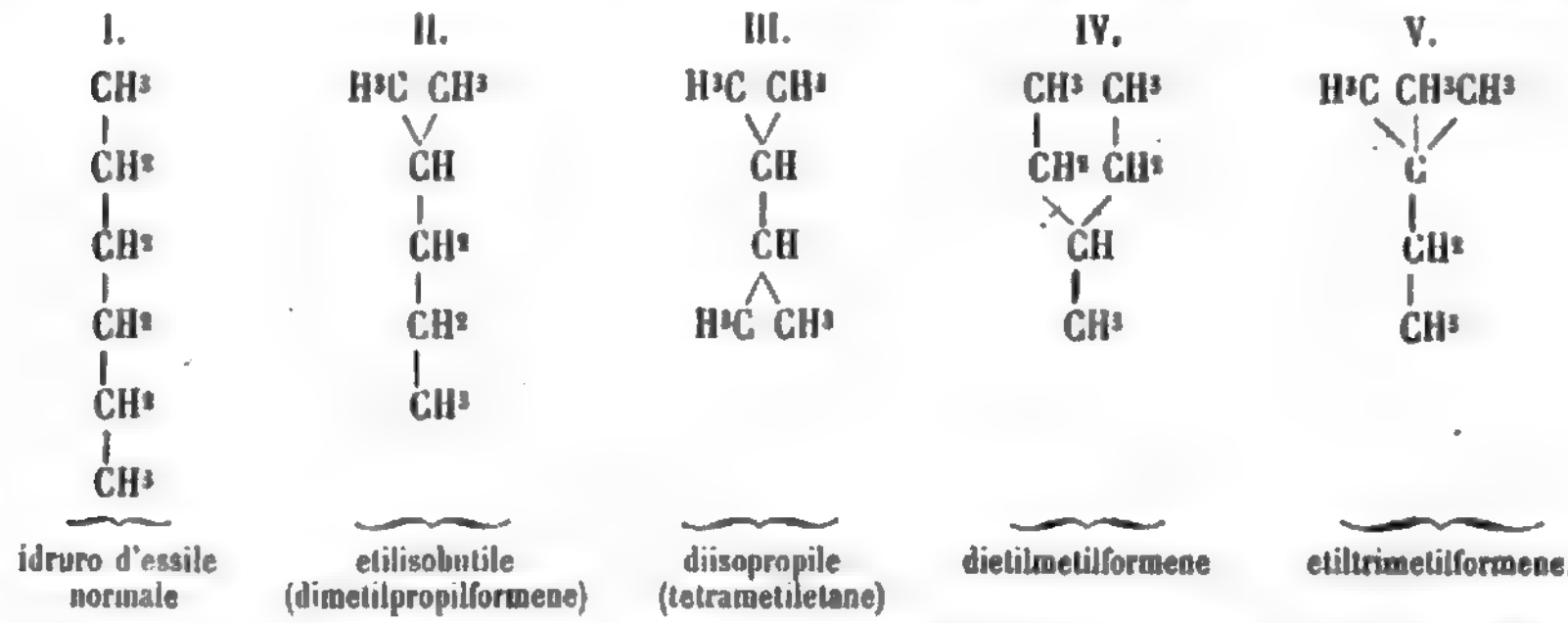
Thorpe e John-Joung (1871), scaldando a tem-

Digitized by Google

peratura elevata la paraffina (fusibile a 44°,5) in tubi chiusi, ottennero una numerosa serie di carburi C^nH^{2n+2} e C^nH^{2n}, tra i quali una porzione bollente da 65-70° costituita da parti eguali di idruro d'essile e d'essilene. Quest'idruro di essile, separato per trattamento con bromo, bolle a 67-68°, di densità =0,6631 a 18°, e sembra identico coll'idruro dei petrolii.

L'essilene iodurato $C^6H^{11}I$, scaldato a 270° con 15 volte di acido iodidrico, si trasforma in un idruro d'essile bollente a 58-60° che è identico all'*idruro di dipropilene*, ottenuto da Berthelot trattando il diallile con acido iodidrico, ed isomero coll'idruro di essile che si ottiene idrogenando la benzina (Bouchardat, 1872).

Costituzione chimica. — Del carburo C^6H^{14} sono possibili teoricamente almeno cinque modificazioni isomeriche, come si scorge dalle seguenti formole:



La formola I appartiene al *dipropile*, $\begin{matrix} C^3H^7 \\ | \\ C^3H^7 \end{matrix}$, ottenuto da Schorlemmer dall'ioduro di propile normale; all'idruro d'essile dei petrolii e della mannite; al carburo ottenuto dall'acido suberico (Schorlemmer). Questi quattro carburi sono considerati come normali, ed infatti l'idruro d'essile de' petrolii e della mannite furono trasformati in *metilbutilcarbinolo*, il quale all'ossidazione fornì acido acetico e acido butirrico *normale* (Schorlemmer) (1).

L'*etilisobutile* (II) ottenuto per l'azione del sodio su una miscela d'ioduro d'etile e ioduro d'isobutile bolle a 62°, dens. = 0,7011 (Wurtz).

Il *diisopropile* (III) fu preparato da Schorlemmer trattando l'ioduro d'isopropile in soluzione eterea, col sodio. Bolle a 58° e di dens. = 0,6769 a 10°.

L'*etiltrimetilformene* (V) si forma per l'azione dello zincoetile sull'ioduro di butile terziario:

$$(C^2H^5)^2Zn+2(C[CH^3]^3I)=ZnI^2+2\left(C\begin{cases}(CH^3)^3\\C^2H^5\end{cases}\right)$$

La reazione è molto energica e fa d'uopo raffreddare la mescolanza. L'etiltrimetilformene trattato con bromo ed asciugato sul sodio è liquido che bolle a 43-48° (Garainow, 1872). Un carburo della formola IV non si conosce con sicurezza.

ESSILE (IODURO D'), $C^6H^{13}I$. (*chim. gen.*). — L'*ioduro* dell'alcole essilico ordinario (di α essile) fu ottenuto da Cahours e Pelouze per l'azione dell'ioduro di potassio sul cloruro d'essile in presenza d'alcole, e scaldando a 120-140° in tubi chiusi.

È un olio incoloro limpido, che imbrunisce all'aria; ha odore simile all'ioduro d'amile; di densità=1,431 a 19°, bolle a 172-175°. Si scompone già a freddo ma meglio a 100° sotto l'influenza dei sali d'argento per dare degli eteri composti, quali, ad esempio, il *valerianato* ed il *butirrato* d'essile.

L'*ioduro d'essile secondario* (*ioduro di β essile, iodidrato d'essilene*) si prepara sottoponendo la mannite o dulcite (melampirina) all'azione dell'acido iodidrico.

Si fanno bollire 24 gr. di mannite con 300 c. c. di acido iodidrico bollente a 126°, e in una corrente d'anidride carbonica. Il fosforo può essere aggiunto al liquido bollente con gran vantaggio. Il prodotto della distillazione forma due strati, l'inferiore contiene l'ioduro che vuol essere liberato dall'iodo e purificato distillandolo in presenza dell'acqua. Se l'operazione è ben condotta si ottiene la quantità teorica d'ioduro d'essile:

$$\underbrace{C^6H^{14}O^6}_{\text{mannite.}}+11HI=C^6H^{13}I+6H^2O+I^{10}$$

Questo ioduro può essere preparato anche facendo digerire il β essilene con acido iodidrico.

L'ioduro di β essile è un liquido incoloro, non di-

(1) Considerando però come *normale* l'idruro d'essile dei petrolii, non si spiegherebbe tanto facilmente la formazione dell'alcole essilico primario non normale di Cahours, Faget e Rossi. Forse l'idruro d'essile dei petrolii è la miscela di due carburi della formola I e II.

(I. G.)

Digitized by Google

stinguibile per l'odore dall'ioduro d'amile. Densità $=1,4447$ a 0°; 1,3812 a 50°. Il coefficiente di dilatazione fra 0° e 50° è $= 0,0460$. Bolle a 167°,5 sotto pressione di 752^{mm}. Si scompone leggermente per ebollizione. Il vero prodotto della sua scomposizione in quasi tutti i casi è l'essilene; con una soluzione alcolica di potassa dà la quantità teoretica di essilene:

$$C^6H^{13}I + KHO = C^6H^{12} + H^2O + KI.$$

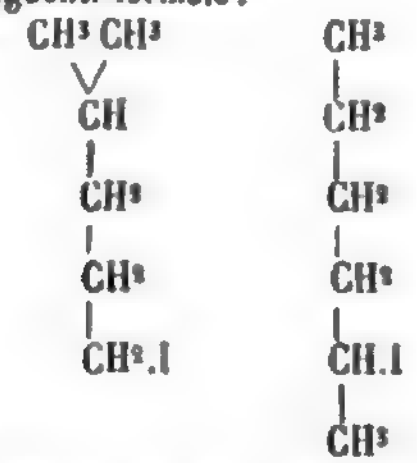
Il bromo vi reagisce con gran violenza e sembra formare due composti $C^6H^{13}Br$ e $C^6H^{12}Br^2$.

Con ossido d'argento e acqua, con acetato di piombo, mercurio e sodio, ossalato d'argento, zinco e acqua o zinco e alcole, oppure scaldato a 190° con acqua si scompone in essilene, idruro d'essile e altri prodotti. È facilmente attaccato dall'amalgama di sodio in presenza dell'etere acetico, ma fra i prodotti della reazione non si trovano traccie di composti mercurio-essilici (Frankland e Duppa, 1863).

Per l'*ioduro d'essile normale*, vedi ALCOLE ESSILICO NORMALE.

Wurtz, trattando l'essilene, proveniente dall'azione del cloruro di zinco sull'alcole amilico, con acido iodidrico, ottenne un ioduro d'essile bollente a 150°, che sembra identico coll'*ioduro d'essile secondario*.

All'ioduro d'essile ordinario ed al secondario si danno le seguenti formole:



ESSILE (SOLFIDRATO D'), (sin. *Mercaptano essilico*), $C^6H^{13}.SH$ (*chim. gen.*). — Si ottiene scaldando a 100° in tubi chiusi il solfidrato di potassio in soluzione alcolica con cloruro d'essile (tratto dai petrolii).

È liquido bollente a 145-148°, di odore analogo al mercaptano etilico. È attaccato dai metalli alcalini formando dei composti bianchi e cristallizzati. L'acido nitrico concentrato lo trasforma in acido *essilsolforoso* $=C^6H^{13}.SO^2.OH$, del quale furono analizzati i sali di calcio, bario e piombo (Cahours e Pelouze).

L'*ioduro essilico secondario* trattato con solfidrato di potassio in soluzione alcolica fornisce facilmente un solfidrato d'essile (di β essile) isomero al primo.

È un liquido incoloro, oleoso, insolubile nell'acqua. Bolle a 142° sotto 760^{mm}; densità $=0,8856$ a 0°. Si combina colla potassa con isviluppo di calore senza decomporsi. Col sodio fornisce un composto bianco $=C^6H^{13}.SNa$. Fornisce un composto mercurico $=(C^6H^{13})^2HgS^2$ che è liquido a 0°, insolubile nell'acqua e alcole, di densità $=1,6502$ a 0° (Wanklyn ed Erlenmeyer).

ESSILE (SOLFURO D'), (sin. *Etere essilico solforato*, *Etere solfidroessilico*), $(C^6H^{13})^2S$ (*chim. gen.*). — Si ottiene per l'azione di uno sciolto di solfuro potassico sul cloruro d'essile e scaldando a 100° in vasi chiusi.

È un liquido incoloro, limpido, di odore fetido. Bolle a 230° circa (Cahours e Pelouze).

ESSILE SOLFOCIANATO, $CAzS.C^6H^{13}$ (*chim. gen.*). — Prende origine quando il cloruro d'essile reagisce a caldo su una soluzione alcolica di solfocianato di potassio (Cahours e Pelouze).

È un liquido incoloro, di odore disaggradevole; di densità 0,912 a 12°. Bolle a 215-220°.

ESSILENE (sin. *Oleene*, *Caproene*, *Caproilene*, *Exene*), C^6H^{12} (*chim. gen.*). — Carburo bivalente della serie C^nH^{2n}, omologo dell'etilene. Esso fu preparato in modi svariatissimi.

Fremy (1836) fra i prodotti della distillazione degli acidi idrooleico e metaoleico (?) trovò un carburo C^6H^{12} che chiamò *oleene*, bollente a 55°, di odore agliaceo, densità di vapore $=2,875$. Il cloro vi agisce già a freddo. Le esperienze di Fremy sono messe in dubbio da varii chimici.

Greville Williams (1858) l'ottenne dalla distillazione del *boghead-coal*. Bolle a 71°.

Fu preparato da Cahours e Pelouze (1862) trattando il cloruro d'essile de' petrolii per ventiquattr'ore a bagno maria e in tubi chiusi, con soluzione alcolica di potassa caustica. Il liquido alcolico, separato dal cloruro di potassio depostosi, è trattato con acqua che ne separa un olio leggero di odore aromatico. Questo, lavato con acqua, essiccato su cloruro di calcio e sottoposto a distillazioni frazionate, fornisce l'essilene.

È un liquido incoloro, bollente a 68-70°, di densità $=0,709$ a 12°: densità di vapore $=2,927$ (calcolata $=2,959$). Si unisce al cloro dando un composto liquido omologo del liquore degli Olandesi. Egualmente col bromo. Si forma secondo l'equazione seguente:

$$C^6H^{13}Cl + KHO = KCl + H^2O + C^6H^{12}.$$

Erlenmeyer e Wanklyn lo preparano nel modo seguente dall'ioduro d'essile della mannite: l'ioduro d'essile si tratta a 100° con soluzione alcolica di potassa; si distilla per separarlo dall'ioduro di potassio prodotto, e il distillato si digerisce con potassa caustica; in seguito si distilla e si separa l'alcole per lavamenti. Si essicca sul cloruro di calcio e si rettifica sul sodio.

Si forma dallo stesso ioduro trattandolo con acqua a 190-200° e in tubi chiusi, oppure con ossalato

Digitized by Google

d'argento o con mescolanza d'acido acetico e acetato di piombo (Erlenmeyer e Wanklyn, 1863).

Così ottenuto è un liquido mobile, più leggero dell'acqua, nella quale non si scioglie, di odore spiacevole analogo all'amilene; bolle a 68-70°; densità di vapore =2,88-2,97 (calcolata =2,092). Si unisce rapidamente al bromo e dà un bromuro $C^6H^{12}Br^2$ bollente a circa 200°. Con acido solforico concentrato ingenera *parnessilene* (*diessilene*). Con acido solforico diluito di $^1/_3$ d'acqua forma acido β essilsolforico, da cui si ha l'alcole essilico secondario (Erlenmeyer e Wanklyn). Ossidato con acido cromico fornisce anidride carbonica, acido acetico, acido propionico e acqua (Chapmann e Williams Thorpe, 1866):

$$C^6H^{12}+O^7=C^3H^4O^2+C^2H^4O^2+CO^2+H^2O.$$

Giebel e Buff prepararono l'essilene per l'azione del sodio sull'*idruro d'essile bicloruro* (cloruro di essilene). Si aggiunge il sodio a poco per volta e in piccoli pezzetti, scaldando a 90°; si produce del cloruro di sodio e un composto gelatinoso che sembra essere una combinazione del sodio coll'essilene. Per riscaldamento l'essilene e l'etere indecomposto si volatilizzano e si separano per distillazioni frazionate. Si rinnova l'azione del sodio sino a scomposizione totale del cloruro.

Si ottiene così 56 % di essilene bollente a 68-71°, di densità 0,702 a 0°, che si combina vivamente col bromo. Scaldato in tubi chiusi per 24 ore a 160°, con acido cloridrico forma un cloridrato $C^6H^{12}.HCl$ bollente a 125-130, di densità = 0,892 a 13°, il quale scaldato 12 ore a 160° in tubi chiusi con acetato di piombo e alcole, fornisce acetato d'essilene. Questo cloridrato sembra identico col cloruro d'essile di Cahours.

Secondo Wurtz, l'essilene trovasi in quantità abbondante fra i prodotti dell'azione del cloruro di zinco sull'alcole amilico; bolle a 65-70° e si unisce al bromo formando un bromuro $C^6H^{12}Br^2$ bollente a 190-200°, e coll'acido iodidrico forma un iodidrato che bolle a 150°.

Thorpe e John Joung dalla paraffina ottennero un essilene che col bromo fornisce un bromuro $C^6H^{12}Br^2$, bollente a 195-200°, di densità =1,5967 a 20°.

L'*etilallile* (amilene) ottenuto da Wurtz pare che sotto l'azione dell'acido iodidrico dia origine ad un iodidrato d'essilene bollente a 145-165° (Wurtz):

$$2\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right. + 3HI = 2C^2H^5I + C^6H^{12},HI.$$

Lo stesso Wurtz ricavò una varietà d'essilene dai prodotti della distillazione delle feccie di vino.

Secondo Carius, si forma essilene sia trattando la fenosi con acido iodidrico, sia per l'azione dell'acido iodidrico e fosforo sulla tricloridrina della fenosi stessa:

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{fenosi}} + 13HI = C^6H^{12}.HI + 6H^2O + I^{12}$$

$$\underbrace{C^6H^6\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\Cl^3\end{matrix}\right.}_{\text{tricloridrina della fenosi.}} + 12HI = C^6H^{12} + 3HCl + 3H^2O + 2I^6$$

L'ioduro d'essile della mannite per l'azione del sodio fornisce essilene e idruro d'essile (Erlenmeyer):

$$2C^6H^{13}I + Na^2 = C^6H^{12} + C^6H^{14} + 2NaI,$$

$$2C^6H^{13}I + Na^2 = 2C^6H^{12} + H^2 + 2NaI.$$

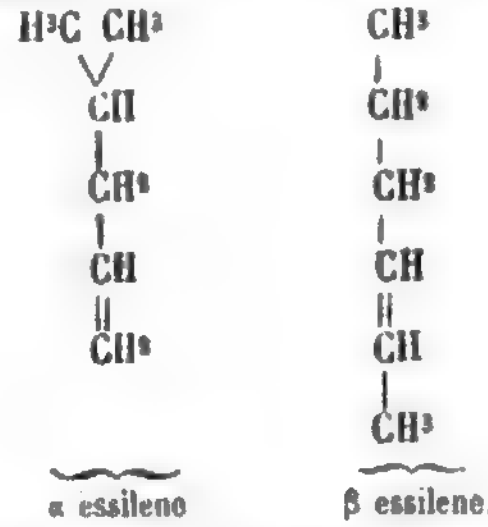
Egualmente si forma per l'azione del sodio sul diiodidrato diallilico (vedi vol. 1°, pag. 629).

Un carburo C^6H^{12}, insieme ad altri omologhi, fu rinvenuto da Hahn (1861) fra gli idrocarburi che si formano per la dissoluzione della ghisa nell'acido cloridrico.

Le Bel (1872), esaminando gli olii leggeri provenienti dalla distillazione del bitume di Bechelbroun (Alsazia), trovò, nella porzione bollente a 60-70°, l'idruro d'essile e due essileni isomeri. Da questi, a freddo, ottenne un cloridrato bollente a 115-117°, e a caldo, un altro bollente a 122-124°.

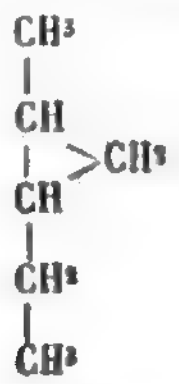
L'olio di pesce, proveniente da una specie d'aringa (*alosa menhaden*), saponificato e sottoposto a distillazione secca, ha fornito numerosi carburi, fra i quali l'essilene bollente a 65,5-66°, di densità = 0,6938 a 0° (Warren e Storer, 1868).

Costituzione chimica. — Numerosissimi possono essere gli isomeri della formola C^6H^{12}. Tutti i carburi più sopra enumerati non furono studiati quanto basta per istabilirne con certezza la loro identità e le isomerie. Alcuni autori chiamano *alfaessilene* l'essilene derivante dall'idruro d'essile de' petrolii, e *betaessilene* quello proveniente dall'ioduro d'essile della mannite. L'α e il β essilene sono i meglio esaminati e le due formole seguenti possono spiegare la loro isomeria:



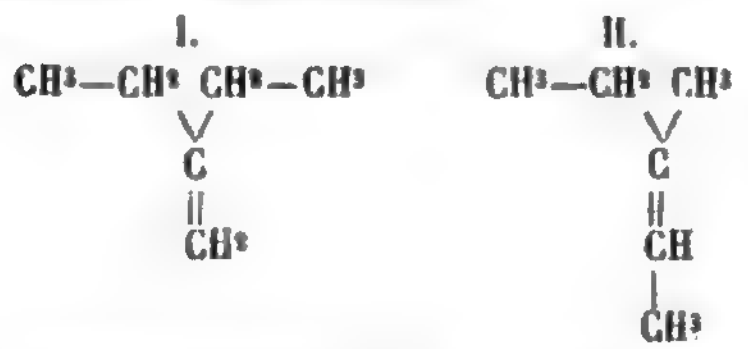
Avuto riguardo ai prodotti di ossidazione ottenuti dal β essilene, Chapmann e Thorpe diedero a questo la formola di costituzione seguente:

Digitized by Google



Tschaikowsky (1872), trattando l'ioduro di metildietilcarbinolo con soluzione alcolica di potassa, ottenne un nuovo essilene di odore forte e bollente a 68-72°, che trattato con acido iodidrico rigenera l'ioduro primitivo, dal quale con ossido d'argento si ha il metildietilcarbinolo. Densità di vapore, col metodo Hoffmann, = 42,72.

Questo essilene, secondo Tschaikowsky, possiede una delle due seguenti formole:



ESSILENE (BROMURO D'), $C^6H^{12}Br^2$ (*chim. gen.*). — Lasciando cadere del bromo a goccia a goccia sull'essilene (dei petrolii), la mescolanza si scalda ed il colore del bromo scompare, senza formazione di acido bromidrico. Si cessa dall'aggiungere bromo quando il colore di questo è permanente. Si lava il prodotto con soluzione alcalina, poi con acqua pura; si essicca sul cloruro di calcio e si distilla (Cahours e Pelouze).

È liquido incoloro, di odore spiacevole, bollente a 192-198°, di densità = 1,582 a 19°.

Anche l'essilene della mannite fornisce un bromuro bollente a circa 200°. Tanto l'uno quanto l'altro servono a preparare il glicole essilico (Wurtz).

Essilene bromurato, $C^6H^{11}Br$. — Ottenuto trattando il bromuro d'essilene con soluzione alcolica di potassa (Grewille Williams, 1858, Caventou, 1865).

È un liquido limpido giallastro, di odore sgradevole, bollente a 135-140° (Caventou). Trattato a freddo con bromo, fornisce il *bromuro d'essilene bromurato*, $C^6H^{11}Br.Br^2$, che è un liquido denso, e che distillato nel vuoto passa a 125-135°.

Facendo agire su quest'ultimo composto una soluzione alcolica di potassa, pare si formino i due bromuri C^6H^9Br e $C^6H^{10}Br^2$ (Caventou). L'essilene bromurato scaldato con soluzione alcolica di potassa genera l'essilene.

Essilene iodurato, $C^6H^{11}I$. — Bouchardat (1872), riscaldando per sei ore a 160° il pinacone con 25 p. di acido iodidrico concentrato, ottenne pinacolina $C^6H^{12}O$ e un essilene iodurato bollente a 145°, che trattato con zinco ed acido cloridrico si trasforma in un essilene il quale si combina col bromo formando un bromuro $C^6H^{12}Br^2$ liquido e denso.

Il bromo agisce su quest'essilene iodato sviluppando iodo e acido bromidrico, e si forma il bromuro $C^6H^{10}Br^4$ in bei cristalli fusibili a 142°, sublimabili, solubili in alcole, etere e cloroformio. È isomero col tetrabromuro di diallile.

ESSILENE (OSSIDO D'), $C^6H^{12}O$ (*chim. gen.*). — Ottenuto da Wurtz (1864) per l'azione della potassa sull'*essilglicolecloridrico*:

$$C^6H^{12}<^{OH}_{Cl} + KHO = KCl + H^2O + C^6H^{12}O.$$

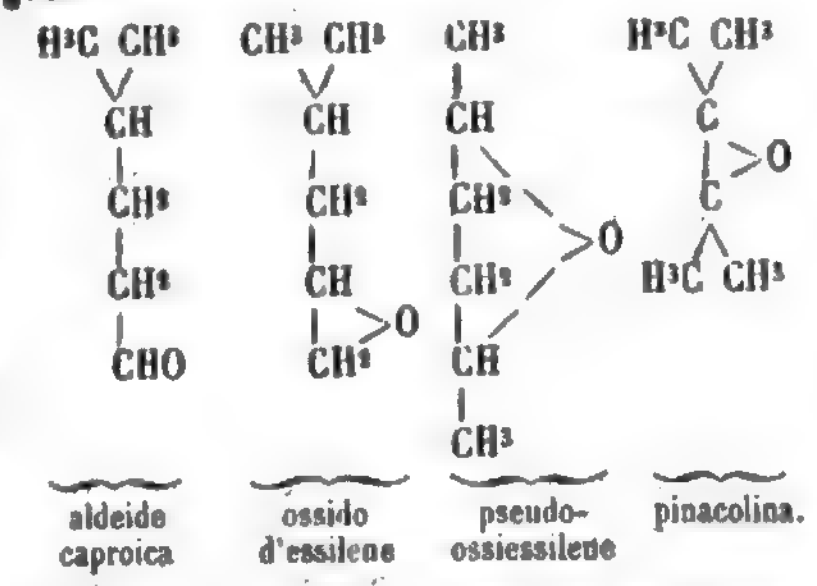
È liquido di odore aggradevole, bollente verso 115°. Questo corpo è isomero col *pseudossiessilene*, ottenuto da Wurtz per l'azione dell'ossido d'argento sul diidrato di diallile.

Il *pseudossiessilene* è stato ottenuto recentemente (1871) da Kyll trattando il diallile con acido solforico concentrato. Bolle a 93°, è solubile nell'acido solforico concentrato. Ossidato con bicromato di potassio e acido solforico, dà acido acetico e anidride carbonica. L'acido iodidrico vi agisce già a freddo, ma meglio a 100°, e produce iodidrato d'essilene, bollente a 165-167°.

Un terzo isomero è la *pinacolina* $C^6H^{12}O$, derivante dal pinacone per l'azione dell'acido idroclorico o solforico (*Vedi* PINACONE).

Quarto isomero è l'aldeide caproica ordinaria.

Queste isomerie si spiegano colle formole seguenti:



Della formola $C^6H^{12}O$ vi sono poi varii acetoni (*vedi* ESSILACETONE).

ESSILICA ALDEIDE, ($C^6H^{12}O$) (*chim. gen.*). *Vedi* CAPROICA ALDEIDE.

L'aldeide caproica ordinaria corrisponde all'alcole essilico di Faget, Cahours e Rossi. Quella corrispondente all'alcole essilico normale non si conosce. La così detta aldeide β essilica fu descritta sotto il nome di *essilacetone* (vedi pag. 810).

ESSILICI ALCOLI (sin. *Alcole caproico*, *Idrato di essile*, *Alcole caproilico*, *Idrato di caproile*) (*chim.*,

Digitized by Google

gen.). — Dei diciassette alcoli essilici, *otto* primarii, *sei* secondarii e *tre* terziarii, che la teoria lascia prevedere, se ne conoscono oggi almeno *sei*, cioè due primarii, un secondario e tre terziarii.

Il primo alcole essilico fu scoperto da Faget (1853) nell'olio delle distillerie, ed in seguito ottenuto da Cahours e Schorlemmer dall'ioduro d'essile dei petrolii; esso è primario non normale. Identico a questo sembra l'alcole essilico ottenuto da Rossi a mezzo dell'aldeide essilica coll'idrogeno nascente.

L'alcole *essilico normale* fu scoperto recentemente (1871) da Zincke e Franchimont. Il *secondario* fu ottenuto da Wanklyn ed Erlenmeyer dall'essilene della mannite. Finalmente i tre *terziarii* sono il *dietilmetilcarbinolo*, *dimetilpropilcarbinolo* e il *dimetilisopropilcarbinolo*, scoperti da chimici russi.

Alcoli essilici primarii.

Alcole essilico normale:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.OH. \end{array}$$

Preparato da Franchimont e Zincke dall'olio etereo dell'*eracleum giganteum*. Quest'essenza bolle da 200-210°. Tra 201-206° si separa una sostanza di formola $C^{10}H^{20}O^2$. Questa porzione si tratta con potassa alcolica, indi si distilla l'alcole, si tratta il residuo con acqua e si separa uno strato oleoso che si dissecca sul carbonato di potassio e si distilla. La parte bollente a 153-155° è alcole essilico, e tra 187-192° alcole ottilico.

È un liquido incoloro, oleoso, non miscibile con l'acqua. L'odore è lo stesso dell'alcole primario ottilico. Bolle a 156°,6 sotto pressione di 752^{mm},46; densità = 0,819 a 23°. Per ossidazione fornisce acido caproico.

Da quest'alcole si preparò, con iodo e fosforo, un *ioduro d'essile*, $C^6H^{13}I$, bollente a 179°,5, di odore debole, insolubile nell'acqua ma solubile in alcole ed etere, di densità = 1,4115 a 17°,5.

L'*acetato d'essile* $C^6H^{13}.O.C^2H^3O$ corrispondente, preparato col detto ioduro e una soluzione alcolica di potassa, a caldo, è un liquido incoloro, oleoso, di densità = 0,889 a 17°5 e bollente e 168°,7.

Il *caproato d'essile*, $C^6H^{11}O.OC^6H^{13}$, fu trovato, come prodotto secondario, nei prodotti d'ossidazione dell'alcole essilico normale. È un liquido oleoso, di densità = 0,865 a 17°,5, bollente a 245°,6.

Quest'alcole è considerato come primario e normale, perchè: 1° fornisce, per ossidazione, un acido con egual numero d'atomi di carbonio, il quale probabilmente è identico con quello ottenuto da Lieben e Rossi; 2° i suoi derivati sono molto stabili; 3° possiede un punto d'ebollizione molto elevato e che differisce di 20° dall'alcole amilico normale di Lieben e Rossi; 4° l'*ioduro* e l'*acetato d'essile* corrispondenti bollono a temperatura più alta che non quelli preparati cogli altri alcoli essilici.

Alcole essilico ordinario (sin. *alcole α essilico*). — Nel 1853 Faget scoprì quest'alcole nei residui della distillazione dell'olio volatile delle distillerie provenienti dalle feccie di vino. Fece bollire il residuo con potassa, e dopo, per distillazioni frazionate, raccolse ciò che passava da 148-154°.

Béchamp (1869) lo rinvenne fra i prodotti della fermentazione dell'alcole ordinario.

Cahours (1863) lo preparò dall'idruro d'essile dei petrolii, trasformandolo prima in ioduro d'essile, indi in acetato, e questo scomponendo con potassa. Schorlemmer in seguito (1870) dimostrò che contemporaneamente a quest'alcole si forma anche dell'alcole essilico secondario, ed infatti, trattando l'idruro d'essile col cloro ebbe due cloruri, uno bollente a 125-126° e l'altro a 135°: dal primo ebbe un acetato d'essile bollente a 158°, dal secondo un altro, bollente a 160-170°. L'acetato bollente a 158° gli fornì l'alcole essilico secondario (identico a quello derivante dalla mannite); quello bollente a 160-170° gli fornì l'alcole essilico di Faget. Se l'azione del cloro sull'idruro d'essile si fa a freddo, allora si forma in gran parte il cloruro bollente a 125°, e quindi si ottiene moltissimo alcole essilico secondario.

Per ottenere quest'alcole, Rossi opera nel modo seguente: si discioglie l'aldeide caproica nell'acido acetico concentrato e vi si fa reagire l'amalgama di sodio sino a che scompare l'odore d'aldeide. Si aggiunge acqua al miscuglio, separando un prodotto oleoso formatosi; si agita con soluzione di bisolfito sodico per togliere le ultime traccie d'aldeide; si fa digerire con potassa e si distilla.

Quest'alcole essilico è un liquido scolorito, oleoso, limpido, di odore analogo a quello dell'alcole amilico. Bolle a 148-154° (Faget); 150° (Rossi, Cahours); 155° (Schorlemmer); 151-156° (Buff). Densità = 0,833 a 0° (Faget); 0,820 a 17° (Cahours); 0,819 a 0° (Buff).

Per l'azione degli ossidanti fornisce acido caproico (Cahours, Buff). Scaldato con potassa, si converte in acido caproico con isviluppo d'idrogeno (Faget). È attaccato vivamente dal percloruro di fosforo e fornisce cloruro d'essile. Scaldato in tubi chiusi alla lampada, con acido cloridrico fumante, produce il *cloruro* $C^6H^{13}Cl$, che è liquido mobilissimo di odore piacevole.

28 SET 1874

La costituzione chimica di quest'alcole non è determinata con tutta sicurezza, però molto probabilmente la sua formola è la seguente:

$$\begin{array}{c} H^3C\ CH^3 \\ \vee \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.OH. \end{array}$$

Infatti l'aldeide caproica che servì a Rossi per preparare quest'alcole fu ottenuta dall'acido caproico derivante dal cianuro d'amile ordinario ed =

$$\begin{array}{c} H^3C\ CH^3 \\ \vee \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.CAz. \end{array}$$

Alcole essilico secondario (sin. *Alcole pseudoessilico, Alcole β essilico, Idrato d'essilene, Metilbutilcarbinolo*). — Si è ottenuto con varii processi differenti: 1° trattando l'iodidrato d'essilene con ossido d'argento ed acqua; nel qual caso è mescolato ad essilene (Wurtz, Erlenmeyer); 2° trattando l'essilene (dalla mannite) con acido solforico diluito di $^1/_3$ del suo volume d'acqua e raffreddando, con che si sviluppa anidride solforosa, e diluendo il liquido con acqua si separa un olio, che dopo lavamenti con acqua ed essiccazione sul solfato di rame presenta i caratteri dell'alcole essilico secondario (Erlenmeyer e Wanklyn); 3° Schorlemmer lo preparò dal cloruro d'essile bollente a 125° (vedi *Alcole essilico ordinario*). Di recente Bouchardat l'ottenne, contemporaneamente alla dulcite, all'alcole etilico e isopropilico, trattando soluzioni concentrate di glucosio o di zucchero di latte (lattina) con amalgama di sodio (a 3 per 100 di sodio). Quest'alcole separato per distillazioni frazionate gli fornì un induro bollente a 165-170°, e possedente un odore non isgradevole, differente da quello dell'alcole amilico.

È un liquido viscoso, bollente a 137° sotto pressione di 755^{mm} (secondo Wurtz a 130°); di odore analogo a quello dell'alcole amilico; di densità = 0,8327 a 0°; 0,8209 a 16°; 0,7482 a 99°. L'acido solforico concentrato lo converte in *paraessilene* (o meglio *diessilene*); coll'acido a 87 per 100 di H^2SO^4 forma l'acido β essilsolforico. Trattato con sodio, si ha sviluppo d'idrogeno e formazione del composto $C^6H^{13}NaO$, detto *alcole β essilsodico*. Questo composto si unisce all'acetato β essilico, e l'acqua decompone questa combinazione in acetato β essilico e alcole essilico.

Ossidato con bicromato di potassio e acido solforico, non fornisce acido caproico, ma *acetone metilbutirrico* (aldeide β essilica), il quale, per protratta ossidazione, genera acido acetico e butirrico *normale* (Erlenmeyer e Wanklyn):

$$C^6H^{14}O + O = H^2O + \underbrace{C^6H^{12}O}_{\text{acetone metilbutirrico.}}$$

$$CH^3.CO.C^4H^9 + 3O = C^4H^8O^2 + C^2H^4O^2.$$

A quest'alcole quindi spetta la formola:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

cioè metilbutilcarbinolo.

Alcoli essilici terziarii.

Dimetilpropilcarbinolo,

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C.OH \\ \wedge \\ H^3C\ CH^3 \end{array}$$

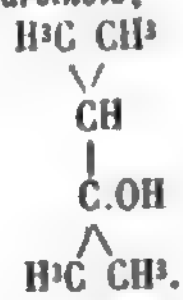
Preparato da Boutlerow (1866) per l'azione del zincometile sul cloruro di butirrile, $\begin{array}{c} CH^3.CH^2.CH^2 \\ | \\ CO.Cl. \end{array}$

È liquido incoloro, meno denso dell'acqua, solubile in essa. Ha odore alcolico e brucia con fiamma chiara. Bolle a 114-117°. Col percloruro di fosforo reagisce energicamente e genera un *cloruro di essile*, $C^6H^{13}Cl$, meno denso dell'acqua, di odore sgradevole e bollente a circa 100°. Ossidato con bicromato di potassio e acido solforico, fornisce acidi acetico, propionico, formico e carbonico (Popoff, 1872):

$$C.OH\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2 \\ C^3H^7\end{matrix}\right. + O^6 = C^2H^4O^2 + C^3H^6O^2 + CH^2O^2 + H^2O.$$

Digitized by Google

Dimetilisopropilcarbinolo,



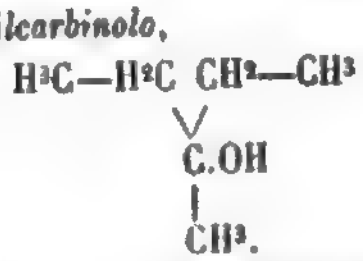
Ottenuto da Prjanitschnikow e Nachapetian (1871) mescolando a poco a poco 1 mol. di cloruro d'isobutirrile, $\begin{matrix} CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \\ | \\ CO.Cl \end{matrix}$ con due di zincometile, ed abbandonando a sè la mescolanza per qualche giorno. La massa cristallina ottenuta si tratta con acqua, si distilla per iscacciare l'alcole e si dissecca sulla barite.

È liquido che bolle a 112-115°, solubile nell'acqua, di odore canforato, e solidifica a — 40° in lunghi aghi. Di densità = 0,8364 a 0°: il suo coefficiente di dilatazione da 1 a 50° è = 0,00099.

Per ossidazione con la miscela cromica dà acetone ed acqua:

$$C^6H^{14}O + O^2 = 2C^3H^6O + H^2O$$

Metildietilcarbinolo,



Anch'esso preparato da Boutlerow (1866). Si forma quando lo zinco-etile agisce sul cloruro d'acetile.

È liquido incoloro, meno denso dell'acqua, nella quale è solubile. Ha odore alcolico e bolle a 119-121°. Col percloruro di fosforo dà origine ad un cloruro $C^6H^{13}Cl$ bollente a 110°. Ossidato colla mescolanza di acido solforico e bicromato potassico, fornisce anidride carbonica, essilene e molto acido acetico.

Shdanow (1872), trattando il bromuro d'acetile bromurato con zincometile, ottenne un alcole bollente a 110-112°, che fornisce un cloruro bollente a 86 89°, e che ossidato colla miscela cromica dà acido acetico e acetone; all'analisi fornisce dei numeri intermedii tra la formola $C^5H^{12}O$ e $C^6H^{14}O$. Butlerow, insieme ad Anitow, avendo ottenuto un alcole decilico $C^{10}H^{22}O$ per l'azione dello zincoetile sul bromuro d'acetile bromurato, crede che l'alcole di Shdanow sia un nuovo alcole essilico.

Lieben e Bauer (1863) per l'azione del zinco-etile sull'etere biclorurato ottennero un composto in cui i due atomi di cloro dell'etere biclorurato sono sostituiti dall'etile, e lo dissero *etere bietilato*,

$$\begin{matrix} C(C^2H^5)^2.CH^3 \\ CH^2.CH^3 \end{matrix} > O.$$

Coll'acido iodidrico questo composto fornisce un olio pesante che è ioduro d'*etile bietilato*,

$$C(C^2H^5)^2.CH^3.I.$$

Da questo ioduro dovrebbesi ottenere il *dietilmetilcarbinolo*.

Agli *otto* alcoli essilici primarii corrispondono otto acidi isomeri, dei quali se ne conoscono oggi solamente quattro, cioè:

1° *Acido caproico normale*. — Scoperto recentemente (1871) da Lieben e Rossi, in occasione delle loro importanti ricerche sugli alcoli normali, trattando il bromuro o l'ioduro d'amile normale con cianuro di potassio, ed il cianuro d'amile così ottenuto fu scomposto con potassa:

$$C^5H^{11}.CAz + KHO + H^2O = AzH^3 + C^5H^{11}.CO.OK.$$

È un liquido scolorito, non miscibile all'acqua, bollente a 204°,5-205°, di peso specifico = 0,9449 a 0°; = 0,9294 a 20°.

A quest'acido spetta la formola

$$\begin{matrix} CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Lieben e Rossi hanno esaminato il suo sale di calcio e bario e l'etere caproico corrispondente, in confronto dell'acido caproico ordinario. Il punto di ebollizione differisce poco da quello di quest'ultimo.

2° *Acido caproico ordinario* o *isobutilacetico*. — Bollente a 195-198°, di formola

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2.CH^2.CO.OH.$$

3° *Acido isocaproico* (*metil-isopropilacetico*),

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CO.OH. \end{matrix}$$

Vedi *Enciclopedia*, vol. III, pag. 682.

4° *Acido pseudocaproico* o *dietilacetico*,

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > CH.CO.OH.$$

Vedi vol. III, pag. 682.

L'acido caproico fu trovato fra i prodotti della fermentazione acida della crusca di frumento (Freund, 1871). Da circa 6k,3 di crusca di frumento si ottennero 35 gr. di acido caproico impuro e 127 di puro. Quest'acido così ottenuto bolle a 206°, è incoloro, di densità = 0,931 a 16°, solidifica a — 18° e si fonde a — 2°. La sua costituzione non si conosce, ma stando alle proprietà osservate, sarebbe da identificarsi coll'acido caproico normale.

ESSILICO ETERE (sin. *etere β essilico*), $\begin{matrix} C^6H^{13} \\ C^6H^{13} \end{matrix} > O$ (*chim. gen.*). — Si forma trattando l'ioduro d'essile secondario con acqua e ossido d'argento (Wanklyn ed Erlenmeyer):

$$2C^6H^{13}I + Ag^2O = 2AgI + \begin{matrix} C^6H^{13} \\ C^6H^{13} \end{matrix} > O.$$

Digitized by Google

È un liquido denso, giallastro, non solubile nell'acqua, di odore penetrante: bolle a 203-208°,5, sotto 751^{mm} di pressione.

Etere etilessilico, $\begin{matrix}C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}>O$. — Se il cloruro di essile ordinario è scaldato in tubi chiusi con soluzione alcolica di potassa, si separa del cloruro di potassio, ed aggiungendo acqua al liquido, si ottiene un olio leggero che, secondo Cahours e Pelouze, consiste principalmente di essilene. Ma nella preparazione dell'essilene con questo metodo si ottiene una certa quantità di un liquido a punto d'ebollizione più elevato, che, separato per distillazioni frazionate sul sodio (per togliere le traccie d'alcole), si trova quasi intieramente costituito da etere etilessilico.

È un liquido rifrangente, incoloro, mobile, che possiede un forte odore etereo come l'etere etilamilico. Bolle a 131-133°, di peso specifico (Schorlemmer 1866):

a 16°,5 = 0,7752
a 30° = 0,7638
a 63° = 0,7344.

Per l'azione del cloruro d'essile con soluzione alcolica di potassa possono aver luogo due reazioni, cioè:

$$1^\circ\quad C^6H^{13}Cl + KHO = C^6H^{12} + H^2O + KCl,$$

$$2^\circ\quad C^6H^{13}Cl + C^2H^6O + KHO = \begin{matrix}C^2H^5\\C^6H^{13}\end{matrix}>O + H^2O + KCl.$$

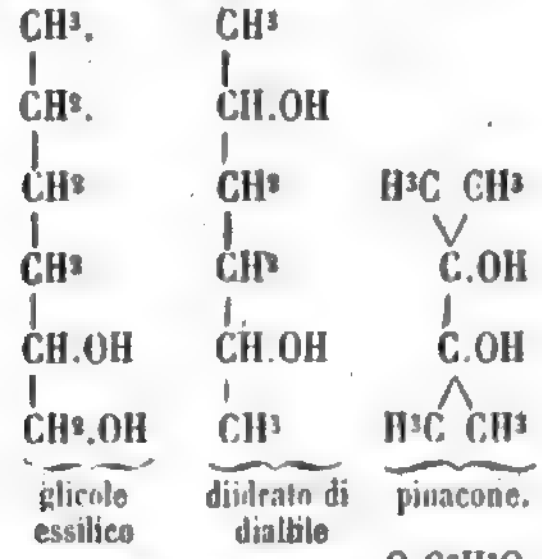
ESSILICO GLICOLE (sin. *essilenalcole*), $C^6H^{14}O^2$ (*chim. gen.*). — Wurtz nel 1864 preparava questo composto versando del bromuro d'essilene sull'acetato d'argento e trattando la mescolanza con etere entro pallone scaldato a bagno d'olio. Raccolto l'etere distillato, continuò a scaldare per due giorni, mantenendo la temperatura a 120°. Dopo raffreddamento trattò la massa con etere, ed evaporato questo, raccolse per distillazione l'essilglicole diacetico. Questo infine fu sdoppiato con potassa; avvertendo di aggiungere la potassa essiccata, polverizzata ed a poco per volta.

Il glicole essilico bolle a 207°. È un liquido incoloro, solubile in acqua, alcole ed etere. Densità = 0,9669 (il suo isomero, diidrato di diallile, è = 0,9202). Riguardo al punto d'ebollizione è da notarsi come sia superiore di 20-25° a quello del glicole amilico, e così da questo termine cessa l'anomalia apparente osservata nei punti d'ebollizione dei glicoli.

Si scioglie completamente nell'acido idroclorico concentrato senza formare il composto $C^6H^{12}Cl^2$; nella detta reazione si forma dell'essilglicole monocloridrico, $C^6H^{12}<\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$, che colla potassa fornisce ossido d'essilene. Coll'acido iodidrico fornisce iodidrato d'essilene, secondo l'equazione:

$$C^6H^{12}<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 3HI = 2H^2O + C^6H^{12}.HI + I^2.$$

L'essilglicole è isomero col *diidrato di diallile* e col *pinacone;* isomeria che riceve spiegazione dalle seguenti formole di costituzione:



Essilglicole diacetico, $C^6H^{12}<\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{matrix}$. — È un liquido incoloro di consistenza oleosa. Bolle da 215-220°: densità = 1,014; è insolubile nell'acqua.

ESSILIDENE (CLORURO D'). *Vedi* ESSILE CLORURO.

ESSILSOLFORICO ACIDO, $C^6H^{13}.H.SO^4$ (*chim. gen.*). — L'alcole essilico *ordinario*, mescolato con acido solforico concentrato, vi si scioglie con inalzamento di temperatura; il prodotto diluito con acqua e saturato con carbonato di bario, filtrato ed evaporato, lascia deporre un sale bianco cristallizzato in iscaglie grasse al tatto, che è l'*essilsolfato di bario*, $(C^6H^{13}SO^4)^2Ba$ (Cahours e Pelouze, Rossi).

L'alcole essilico *secondario*, per l'azione dell'acido solforico ordinario, diluito di un terzo il suo volume d'acqua, forma l'acido β essilsolforico, scomponibile facilmente dall'acqua con produzione dell'alcole corrispondente. Fu ottenuto egualmente trattando il β essilene con acido solforico.

Forma dei sali cristallizzati che non furono analizzati (Wanklyn ed Erlenmeyer).

ESSILUREA (sin. *caproilurea*), $CO<\begin{matrix}Az\,H.C^6H^{13}\\Az\,H^2\end{matrix}$ (*chim. gen.*). — Il cianato d'essile messo in contatto d'una soluzione acquosa d'ammoniaca si solidifica formando una massa cristallizzata in iscaglie bianche di essilurea. Si scioglie facilmente nell'alcole ed etere, dai quali solventi si separa in cristalli ben definiti.

Digitized by Google

L'acqua reagendo sul cianato d'essile genera un composto cristallino che sembra diessilurea,

$$CO < \begin{matrix} Az(C^6H^{13})^2 \\ AzH^2. \end{matrix}$$

L'essilurea bollita con potassa caustica fornisce l'essilammina (Cahours e Pelouze).

Pseudoessilurea. — Si ottiene mescolando cianato d'argento coll'iodidrato d'essilene d'Erlenmeyer. Scaldando a 50° si manifesta una viva reazione e distilla un liquido di odore aggradevole, che agitato con un eccesso d'ammoniaca si rapprende in una massa solida di pseudoessilurea (Chydenius).

È in forma di aghi fissi, bianchi; solubile nell'acqua bollente, nell'alcole e nell'etere. Fonde a 127° e bolle a 220° decomponendosi parzialmente. Scaldata a 230-250° in tubi chiusi con potassa caustica, pare si scomponga, con formazione d'*isoessilammina*.

ESSOILENE (sin. *Exine*), C^6H^{10} (*chim. gen.*). — Carburo d'idrogeno della serie acetilenica C^nH^{2n-2}.

L'essilene bromurato $C^6H^{11}Br$, scaldato dodiciore a 150° in tubi chiusi con soluzione alcolica concentrata di potassa, perde acido bromidrico, e per distillazione fornisce l'essoilene (Caventou, Reboul e Truchot).

Schorlemmer (1866) dall'olio leggero proveniente dalla distillazione del *boghead coal*, a bassa temperatura, separò una parte bollente a 80-82°, che contiene una forte quantità di un carburo C^6H^{10}, identico, sembra, coll'essoilene.

L'essoilene è un liquido incoloro, di odore agliaceo, bollente a 80-85° (Caventou); 76-80° (Reboul e Truchot): ha densità $=0,71$ a 13°; densità di vapore $=2,7938$ (calcolata $=2,8372$).

Aggiungendo del bromo all'essoilene raffreddato sino a che il color rosso del bromo persiste, indi lavando il liquido con acqua alcalina ed essiccando, si ottiene un *bibromuro*, $C^6H^{10}Br^2$. Questo, trattato con bromo, dopo quindici ore di contatto, è trasformato in un *tetrabromuro*, $C^6H^{10}Br^4$.

Il *tetrabromuro* ottenuto di Schorlemmer cristallizza in lunghi aghi bianchi, brillanti, fusibili a 112° e volatili a 318°.

L'essoilene, trattato con acido solforico, fornisce alla distillazione un carburo $C^{12}H^{20}$ (*diessoilene*). Questo stesso carburo fu trovato, egualmente da Scorlemmer, nel prodotto della distillazione dell'olio leggero del carbon fossile (bollente al dissotto di 120°) con acido solforico concentrato. Bolle a 210°, si combina col bromo e coll'acido nitrico. Ossidato con bicromato di potassio e acido solforico, dà anidride carbonica, acido formico e acetico (Schorlemmer).

L'essoilene è omologo del valerilene (*vedi* DECANILENE), ma non è il vero omologo superiore dell'acetilene e dell'allilene (Friedel). È isomero col diallile $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{matrix}\right\}$ bollente a 59°.

ESSONITE (*chim. miner.*). — Varietà del granato grossularia, che è in piccole masse isolate, di color giallo lionato carico, o in cristalli. Si trova nell'isola di Ceylan, nel Wermland, nel Massachusetts, ad Amity, nella Nuova York, e sembra pure nelle roccie granitiche tormalinifere dell'isola d'Elba. I suoi generali caratteri corrispondono a quelli del granato grossularia. Analisi di Gmelin:

Silice	40,01
Allumina	23,00
Protossido di ferro	3,31
Calce	30,57
Potassa	0,59
Perdita	0,33

La varietà trasparente del Ceylan è adoperata come gemma, e spesso confusa col zircone, di colore analogo, e perciò impropriamente chiamata *giacinto*.

ESTRATTI (*farm.*). — Gli estratti sono medicamenti formati dall'addensamento fino a consistenza di sodezza dei sughi vegetali od animali, ottenuti o per ispremitura diretta dalla pianta o dall'animale, o ritratti col mezzo di qualche solvente come, sono l'acqua, l'alcole, l'etere, il vino, l'aceto.

È manifesto che a preparare gli estratti occorre che si faccia dissipare il solvente, prevalendosi della sua volatilità, od applicandovi i mezzi più opportuni di evaporazione, e raccogliendo il residuo fisso, che si conserva ad uso medico.

I sughi vegetali contengono principalmente:

dell'albumina, parte disciolta, parte sospesa;
della gomma o mucilagine;
dello zucchero;
dei sali a base alcalina, come sali di potassa, calce ed anche di ammoniaca;
degli acidi liberi, ma non sempre;
della clorofilla o materia colorante;
del tannino e materie astringenti;
della fecola;
degli olii fissi e cere;
degli olii volatili aromatici;
delle resine o gommo-resine;
degli alcaloidi, per le piante che ne posseggono;
certi principii neutri, per lo più di sapore o amaro o zuccherino;
dell'estrattivo.

Da ciò apparisce quanto la loro natura sia complessa, e come gli estratti debbano variare, secondo la pianta da cui derivano, secondo il solvente usato a meglio esaurire la pianta, il modo di procedere nella preparazione dell'estratto, lo stato della pianta, se fresca o secca.

Se si adopera il sugo senza separare la parte che lo intorbida o per filtrazione, o per coagulazione, l'estratto conterrà materie attive e solubili e materie

Digitized by Google

inattive o quasi insolubili. Laonde vi si troveranno la clorofilla, la fecola, particelle di legno, materie cerose e grasse, sali calcari non disciolti, l'albumina insolubile, la fibrina vegetale, ecc.

Se si feltra a freddo rimarranno nel sugo le materie che sarebbero tolte per mezzo della coagulazione e della feltrazione a caldo, poichè operando col calore l'albumina solubile si rappiglia, e nel rappigliarsi trascina con sè materie solubili dell'estratto, come si prova dal fatto, che un sugo feltrato a freddo e poi scaldato fornisce un coagulo colorito, mentre dovrebbe essere senza colore, essendo bianca l'albumina coagulata.

Se si fa l'estratto coll'alcole, ne separeranno l'albumina, le gomme e gran parte dell'estrattivo, oltre ai sali insolubili nell'alcole. Se si fa coll'etere, si avrà una separazione maggiore di principii solubili nell'acqua, e la totale dell'*estrattivo*.

Estrattivo. — L'estrattivo non è una sostanza unica, un corpo chimicamente puro, ma risulta da un complesso di varie materie associate intimamente e nelle quali risiede l'azione principale dei sughi e degli estratti; esso costituisce la parte principale della massa degli estratti. È solubile nell'acqua, solubile nell'alcole diluito; insolubile nell'alcole concentrato, nell'etere, negli olii fissi e negli olii essenziali. Ha forma di magma non cristallina; ed allorquando talvolta vi si vedono cristalli, ciò deriva dai sali che contiene, come nitrato, bitartarato e bimalato di potassa, sale di acetosella, ecc.

In varie piante l'estrattivo sussiste primitivamente in istato incoloro; ma poichè si altera presto in contatto dell'aria, così si ritrae più o meno colorato di bruno, di sapore diverso.

Esposto all'aria si altera più o meno prontamente; a temperatura ordinaria l'azione è lenta, fatta qualche eccezione, come pel sugo del *rus radicans* e del mallo di noce che in breve si oscurano ed annerano. A caldo l'alterazione è più rapida, ed in ispecie in contatto degli alcali. L'ossigeno si fissa sull'estrattivo che piglia un colore sempre più bruno e perde la solubilità nell'acqua; si sviluppa acido carbonico ma in tenue proporzione, e il prodotto dell'alterazione, chiamato *apotema*, si depone.

L'apotema è bruno, polveroso, un po' solubile nell'acqua bollente che si intorbida per raffreddamento, insolubile negli acidi, solubile negli alcali; insomma possiede le proprietà dei *prodotti umici*.

Certi apotemi non sono privi di azione: quello di estratto di oppio contiene narcotina, resina ed olio; quello di china contiene amido, tannino, acido cinconico, cinconina e chinina.

Gli acidi concentrati favoriscono spesse volte la precipitazione di una parte dell'estrattivo, perchè coagulano ad un tempo l'albumina; gli alcali ne favoriscono la soluzione.

Gli ossidi metallici lo precipitano formando lacche colorate; la fibra vegetale lo fissa o naturalmente nella pianta stessa, o dalla soluzione coll'aiuto del calore.

Sughi per ispremitura. — Le materie estrattive o si ottengono in istato di soluzione naturale nell'acqua propria degli umori della pianta, o si ritraggono dalle piante secche o poco sugose valendosi dell'acqua, aggiunta in copia più o meno considerevole.

Quando la pianta fresca può fornire le materie già in soluzione nel sugo senza aggiunta di acqua, in allora si procede a pestarla affine di squarciare il tessuto ligneo e il cellulare e si riduce in polpa. Si deve avanti tutto nettarla e lavarla dalla polvere e dalla terra aderente, acciò il sugo non contenga cose eterogenee che lo rendano impuro.

Se la pianta fosse poco succolenta, ovvero contenesse un sugo denso, che difficilmente si potesse spremere, in tal caso farà d'uopo aggiungere una certa quantità d'acqua affine di comunicare al sugo la fluidità occorrente. Così deve farsi per le labiate, per la saponaria, per la borragine e per le piante che contengono molta mucilagine e danno il sugo vischioso.

Dopo di avere eseguita la polpazione della pianta col pestello (che dev'essere di legno con mortaio di marmo), si sottoporrà alla pressione del torchio, e qualora si operi con piccola quantità si può fare a mano, torcendo entro un pezzo robusto di tela; il sugo passerà torbido, colorato di verde per la clorofilla e le parti più fine delle fibre e cellule vegetali che attraversano le maglie del tessuto, indi, fatte poche eccezioni, si passa alla chiarificazione.

Chiarificazione dei sughi. — Per chiarificare i sughi si usa o il *riposo* e la *decantazione*, o la *feltrazione a freddo*, od il *calore*, e poi la *feltrazione successiva*.

La chiarificazione col riposo e la decantazione non è quasi mai usata, dacchè occorre un tempo molto lungo, e si corre rischio che il sugo si alteri o per fermentazione o per putrefazione incipiente.

La chiarificazione per feltrazione a freddo, che si fa con pannolino fitto o con carta, fornisce un sugo limpido; ma pure ha uopo di tempo lungo, poichè la clorofilla e le altre materie che formano il torbido, deponendosi sul feltro, vi compongono uno strato fitto e denso il quale si oppone al facile trapasso della parte liquida.

Ma il modo più spedito e sicuro di feltrare è quello di scaldare il sugo fino a coagulazione dell'albumina che contiene in istato solubile. Essa si rappiglia e trae seco le materie indisciolte; il sugo in allora passa facile e limpido. L'albumina è sostanza inerte, e poco importa che si tolga; tuttavia nel coagulare sottrae una parte di principii solubili, come fu detto in addietro.

Digitized by Google

Posto anche tale inconveniente della sottrazione di parte della materia sciolta, non è men vero che la chiarificazione per iscaldamento torna utile, per la prestezza del feltrare e perchè il sugo è meno alterabile.

Per chiarificare certi sughi si usa di aggiungervi sugo di qualche frutto o pianta acida, come quello di arancio acerbo o di erba acetosella, e si scalda. La chiarificazione è affrettata dall'azione coagulante dell'acido.

Quando si abbiano da chiarificare sughi contenenti principii aromatici, bisogna procedere con molta cautela, cioè scaldare entro fiasco o matraccio in bagno maria, col collo chiuso da pergamena o vescica traforata. Con questo si evita che buona parte del principio volatile non si disperda.

In generale la chiarificazione sarà sempre da seguire qualora si tratti di piante le cui virtù medicinali derivano da sostanze estrattive od amare o di altra natura. Procedesi per tale maniera quando si vogliono preparare gli estratti di

Cicoria	Ortica
Macerone	Coclearia
Fumaria	Crescione
Trifoglio acquatico	Trifoglio comune.

Lo stesso si dica per le piante stupefacenti o di azione narcotica ed acre, onde consideransi come estratti normali quelli che si preparano coi sughi chiarificati di essa; fatta eccezione del *rus radicans* e dell'aconito, i cui estratti si fanno col semplice evaporare su piatti del sugo non depurato.

Sughi di frutti. — Gli estratti dei frutti succulenti portavano il nome di *rob* nella vecchia nomenclatura. Si suole spremerne il sugo, passarlo per pannolino e farlo evaporare a consistenza di miele, come specialmente per

L'uva spina,	L'uva,
La belladonna,	Il sambuco,
L'elaterio,	Il mallo di noce.

Rispetto al rob d'uva è necessario che dopo la concentrazione si lasci in quiete acciò si deponga il bitartarato di potassa, che pel sapore acido nuocerebbe alla delicatezza del preparato.

In altri casi il sugo dei frutti si lascia fermentare come si usa per le susine selvatiche; nel fermentare si chiarisce; si passa per pannolino, si decanta dopo il riposo e si concentra.

Sughi preparati con acqua e piante o materie secche. — Se la materia estrattiva fu già ricavata dalla pianta in origine, indi concentrata, seccata e posta in commercio, in allora se ne fa direttamente la soluzione a freddo o a calore tepido coll'acqua; ad esempio pel *cacciù* e la *regolizia*.

Se poi la materia estrattiva è contenuta peranco nei ricettacoli naturali della pianta secca, in allora fa d'uopo farla disciogliere per uno dei mezzi più noti, cioè per via di *macerazione*, o di *infusione*, o di *decozione*, o *lisciviazione*, secondo i casi.

Metodo colla macerazione. — Metodo raccomandato da parecchi farmacologi e sul quale altri fecero alcune osservazioni: 1° l'acqua fredda non può sottrarre le parti solubili dalle piante secche, se non siano in polvere finissima, non bastando la contusione; 2° si esige un tempo lungo, e con ciò si corre pericolo che avvenga alterazione; 3° quando si tratta di piante fresche poco sugose, l'acqua non ne penetra il tessuto, se non furono molto sottilmente suddivise.

La materia macerata si spreme fortemente, e si rinnova l'acqua, cessando allorchè il liquido esce già diluito. Si può anche lisciviare per ispostamento, ma non per tutti i casi, in ispecie quando si tratta di piante ricche di mucilagine, quali la scilla, il rabarbaro, le bacche di ginepro, l'aloe, la cassia. Se i principii da sciogliere fossero di solubilità malagevole, dovrebbesi operare almeno a 20°, e similmente allorquando importasse di lasciare indisciolta qualche sostanza che divenisse solubile ad un grado maggiore di temperatura. Nel primo caso, se la pianta fu polverizzata sottilmente, si ottiene maggiore proporzione di prodotto che non cogli altri mezzi, dacchè la fibra vegetale non fissa prese dei principii che seco trascinerebbe per effetto dello scaldamento. Ricavato il sugo, si scalda fino a coagulazione dell'albumina, si feltra per separare il coagulo, e si concentra.

Si trattano nel modo indicato:

Le foglie di assenzio
» di aconito
» di anemone
» di artemisia
» di borragine
» di buglossa
» di camedrio
» di cardo benedetto
» di cicuta
» di belladonna
» di digitale
» di giusquiamo
» di viola tricolore selvatica
» di stramonio
I fiori di centaurea minore
» di camomilla
La radice di quassia
» di saponaria
» di genziana
Gli steli di dulcamara
La corteccia di salice
» di quercia
» di radice di melagrano
La cassia.

Digitized by Google

La digitale, la cicuta, la belladonna, lo stramonio, ecc. forniscono per tale maniera estratti privi di clorofilla e di albumina, ma torna difficile giudicare se siano più o meno attivi di quelli che si fanno con sughi preparati per altra maniera; nel dubbio non converrebbe mai somministrarli sostitutivamente.

Si trattano con acqua pure a 20°, e nello scopo di impedire la soluzione di sostanze che si scioglierebbero a caldo,

Le radici di bistorta
» di gramigna
» di pazienza
» di prezzemolo
» di regolizia
» di pareira brava
» di bardana
» di enula
» di rabarbaro
» di ratania
La corteccia di china
Le foglie di sena
Le bacche di ginepro
L'agarico bianco
L'oppio
Il sugo di regolizia
L'aloe.

Metodo colla infusione. — Alcuni farmacologi lo credono preferibile a quello della macerazione. L'acqua, dicono essi, coll'aiuto del calore penetra il tessuto della pianta e ne scioglie le parti solubili; coagula l'albumina e fornisce un sugo chiaro; ammollisce le piante secche e di tessuto denso e così le permea facilmente; usato con cautela non fa dissipare i principii aromatici.

Soubeiran vide che, in paragone, i sughi per infusione erano sempre più colorati e sapidi di quelli per macerazione, tranne del caso in cui la pianta secca fosse stata finamente polverizzata.

Si usa particolarmente pei fiori o le foglie, per le piante amidacee, gommose e mucilaginose, non che per le aromatiche.

Metodo per decozione. — Utile ogniqualvolta si abbiano piante di tessuto molto fitto, di malagevole penetrazione dall'acqua, che non contengono principii volatili, e che non cedono le parti solubili se non con repugnanza. La decozione non dev'essere troppo protratta: 1° perchè l'estrattivo si altera col mezzo del calore o dell'ossigeno atmosferico; 2° perchè la lunga bollitura fa sì che una parte delle materie solubili si fissino sul ligneo e si sottraggano dalla soluzione.

Metodo della lisciviazione. — Si sostituisce a quello della macerazione e della infusione, valendosi dell'apparecchio di spostamento che sarà descritto a tempo debito (*vedi* SPOSTAMENTO [METODO DI]).

SUGHI DI PIANTE CONTENENTI PRINCIPII UTILI DI SOLUBILITÀ DIFFERENTE.

Radici amidacee. — Vi hanno radici ricche di amido; non si vuole che il sugo ne contenga, perchè inefficace e perchè tende a precipitare certi principii, come il tannino e gli astringenti in generale. In allora si rendono in polvere od in polpa, e si trattano per macerazione; con ciò l'amido rimane indisciolto.

Si può anche procedere per infusione. Una parte dell'amido allora si scioglie, ma non è molto. Si può anche far uso della decozione, purchè si adoperi la radice non pesta, ma intera o tagliuzzata; dacchè in allora l'amido rimane imprigionato nel tessuto. Tuttavia i sughi sono alquanto intorbidati dall'amido, e vi ha rischio che si abbia perdita per l'alterazione dell'estrattivo prodotta dal calore.

Piante da cui si vogliono separare certi principii. — Vi sono piante, o parti di esse, dalle quali si vogliono ottenere sughi privi di certi principii. Per esempio, la radice di liquirizia contiene un olio acre; la cassia, oltre la sostanza lassativa, fornisce nell'inviluppo un principio astringente; le bacche di ginepro contengono una materia resinosa. Fa d'uopo esaurirle coll'acqua a freddo, perchè a caldo l'olio acre, la sostanza astringente, la resina si scioglierebbero o s'incorporerebbero nel veicolo del sugo. Con altre piante giova la bollitura, quando cioè devesi fugare un principio volatile.

Se dalla camomilla, dall'assenzio, dalla scorza di arancio e di cedro non si vuole estrarre che il principio amaro e febbrifugo, e dissipare l'olio essenziale, si dovrà operare bollendo.

Piante che non cedono certi principii se non col mezzo di ebollizione protratta. — Allorquando certe piante contengono dei principii insolubili per loro natura, ma che tuttavia si possono disciogliere coll'intermezzo dell'estrattivo, in allora fa d'uopo procedere per ebollizione prolungata, dacchè l'estrattivo disciolto favorisce l'incorporazione del principio insolubile. Tale è il caso della china, il cui principio rosso astringente non si scioglierebbe qualora non si usasse la decozione. Uguale è il caso della resina di guaiaco, la quale non si scioglie che per bollitura.

Casi nei quali ora si preferisce un metodo, ora un altro. — Vi hanno dei casi nei quali fa d'uopo procedere ora in un modo, ora in un altro, secondo si desidera che il prodotto possegga questa o tal altra proprietà. Vuolsi dalla radice di colombo estrarre il puro amaro drastico? Si procede a freddo, per non disciogliere l'amido. Vuolsi che l'azione drastica sia temperata? In allora si fa bollire, perchè anche l'amido si scioglie, e compone una colla o mucilagine che mitiga l'azione drastica dell'amaro.

Dal lichene d'Islanda vuolsi solo l'amaro? Si opera a freddo. Vuolsi amaro e parte amidacea (inulina

Digitized by Google

insieme? Si opera per decozione. Vuolsi la sola parte amidacea? Si macera a freddo, si separa così l'amaro, si lava, indi si fa bollire il lichene.

ESTRATTI ACQUOSI.

Gli estratti constano dell'estrattivo concentrato e ridotto ad istato più o meno cospicuo di sodezza.

Per averli attivi fa d'uopo: 1° che si abbiano i sughi concentrati al più possibile; 2° che se ne eseguisca l'evaporazione al dissotto dei 100°, e colla massima rapidità possibile.

In complesso occorre che si faccia presto, e che si operi il più lontano che si possa dal punto di bollitura, poichè l'esposizione protratta di un sugo caldo all'aria e specialmente al grado dell'ebollizione agevola l'azione dell'ossigeno sull'estrattivo, e per conseguenza la sua alterazione.

È facile da indovinare che male si preparerebbero estratti coi sughi delle piante la cui efficacia deriva principalmente da un principio volatile. Tuttavia si hanno eccezioni. La valeriana fornisce un estratto odoroso ed efficace, perchè la resina del sugo trattiene la parte volatile, e le impedisce in parte di dissiparsi. Le radici odorose delle ombrellifere forniscono estratti attivi, perchè l'olio volatile è trattenuto da una materia grassa e da una resina miste insieme.

PREPARAZIONE DEGLI ESTRATTI.

1° *Per evaporazione all'aria libera.* — Il metodo antico è da lasciare affatto; consisteva nel far bollire a fuoco diretto il sugo fino alla debita concentrazione.

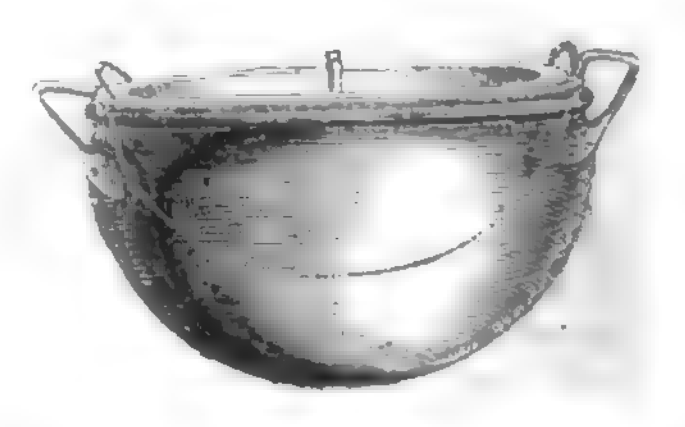
Si può nondimeno operare anche per questa maniera, purchè si osservino alcune speciali cautele: 1° si evapori in bacino ampio e poco profondo, agitando di continuo con ispatola; 2° si applichi un lieve calore, e perciò si tenga il bacino su piccolo fornello a fuoco moderato. L'agitazione impedisce che il sugo si scaldi fino ad ebollizione, e quando il fuoco è temperato, il fondo del bacino non arriva mai a tale punto da esserne abbruciata la materia.

Per operare più sicuramente, conviene di procedere a bagno maria. Si ha una caldaia con acqua, sulla quale si colloca il bacino. La caldaia porta un collo laterale per lo sfogo del vapore. Si agita di continuo con ispatola. Ovvero anche si hanno due bacini, uno dei quali di stagno o di rame stagnato entra nell'altro (fig. 219) che è sempre di rame. Il maggiore fa da bagno maria e nel minore si versa il sugo da evaporare. Si scalda l'acqua a bollitura e si mantiene costante; il vapore che si forma esce per un collo apposto da uno dei lati dell'orlo del bacino maggiore.

Si può affrettare l'evaporazione valendosi di un congegno che è una specie di mulinello ad aletta, tenuto in movimento continuo con un manubrio. L'asse del mulinello si impernia a metà dell'altezza del bacino, e l'altezza delle alette non ha da superare l'orlo del bacino, anzi starà al di sotto. Il girare deve essere fatto regolatamente, dacchè se troppo rapido getta spruzzi, se troppo lento non agevola abbastanza l'evaporazione. Con ciò non si evita la formazione dell'apotema, nè la posatura di materie insolubili, le quali si separano dal liquido per l'evaporazione del veicolo nel quale stavano disciolte.

Taluno preferisce di concentrare il sugo a $^1/_3$ del volume, di separare in allora le sostanze deposte, e di continuare l'evaporazione della parte liquida. Non converrebbe per qualsivoglia caso, dacchè talvolta la materia che si depone consta quasi per intero di principii attivi, come sarebbe quella che si va separando dalla concentrazione dell'infuso di guaiaco, la quale si compone quasi totalmente di resina.

Fig 219.



Berzelius insegnò di concentrare in alambicco: con ciò si evita l'azione dell'aria. Ma se ne ha doppio svantaggio: 1° che l'evaporazione dura assai più che operando in vaso aperto, e certi principii si alterano pel semplice fatto della bollitura; 2° che il fuoco immediato sulla caldaia fa sì che si guastino le parti di sugo le quali toccano il metallo troppo caldo.

Alcuni farmacologi consigliano di preparare gli estratti versando i sughi entro piatti che si tengono in istufa da 36 a 40° coll'aria che si rinnova di continuo. Occorre proporzionare l'altezza dello strato in modo che l'evaporazione si compia entro 36 ore al più. Tolti i piatti, ed esposti all'aria, l'estratto si inumidisce e si può staccare.

Perchè questo modo di preparazione riesca a dovere è necessario che l'aria della stufa si rinnovi di continuo, e la corrente sia introdotta dal lato in cui sono i piatti. Si affermò che procedendo con questo mezzo gli estratti rimangono di troppo facile alterabilità e che il sugo stesso già si comincia ad alterare; ma il primo inconveniente si può evitare colla semplice cautela di conservare il prodotto in vasi tappati accuratamente; quanto al secondo, non è da temere, purchè lo strato del liquido posto ad evapo-

Digitized by Google

rare non sia troppo alto, in guisa che la concentrazione abbia anche troppo da tardare.

Il detto modo di concentrazione si usa per gli estratti dei sughi non chiarificati e per la preparazione degli estratti secchi. Rispetto ai primi si protrae l'evaporazione fino quasi a secco, indi si tolgono i piatti dalla stufa, e si lasciano all'aria finchè l'estratto si ammollisca; riguardo ai secondi, si concentra dapprima il liquido estrattivo fino a consistenza sciloppo sa, indi si versa in istrati sottili su piatti di porcellana, se ne compie la disseccazione nella stufa, e si stacca l'estratto entro la stufa medesima ed in ambiente secco, valendosi di un coltello o di spatola tagliente, che si adoperano a punta, facendolo sollevare a scaglie: in ultimo si chiude in piccola boccia secca e di buon tappo.

In cambio di piatti di porcellana si usano talvolta lastre di latta, e quando l'estratto è ben secco se ne agevola il distacco torcendo lievemente la lastra.

Gli estratti ottenuti col mezzo di sughi concentrati nella stufa riescono molto più ricchi dell'odore della pianta che non altrimenti. Tale metodo è applicabile specialmente ai sughi delle piante le quali contengono un principio fugace fornito di efficacia: tali sono gli estratti di

Cicuta	Lattuca virosa
Belladonna	Lattuca comune
Giusquiamo	Aconito
Stramonio	Anemone

Rus radicans,

particolarmente per l'*aconito*, l'*anemone* ed il *rus radicans*.

Stork propose di preparare gli estratti dalle piante acri o narcotiche coi sughi non depurati, introducendoli in bacino, a blando calore, e facendo svaporare con grande rapidità per agitazione continua. Il risultato non è diverso da quello che si ottiene colla evaporazione nella stufa, purchè la temperatura non sia portata mai tanto in alto da coagulare l'albumina: l'esecuzione perfetta è troppo malagevole.

Henry consigliò di estrarre i sughi per contusione e spremitura, passarli per pannolino, affine di separare la parte più grossolana delle materie intorbidanti e indi condensare nella stufa sui piatti a 36-40°.

Un altro processo, che fu seguito dagli autori della farmacopea modenese, consiste nel feltrare per tela rara il sugo; scaldare questo fino a che sia chiaro; separare la parte coagulata, condensare il sugo in bacino con mulinello ad alette, indi, quando l'estratto sia a miele, unirvi la parte separata per chiarificazione, e ridurre a consistenza pillolare. Parmentier aveva già proposto di seccare il coagulo e poi mescolarlo in polvere colla massa estrattiva.

Vi ha veramente dell'utilità a mantenere nell'estratto la materia che si separò dal sugo per la chiarificazione?

Per ciò che riguarda i sughi delle piante, il cui principio attivo è una sostanza amara, e che non contengono principii acri, sembra che l'estratto col sugo chiarificato sia il più attivo, dacchè la fecola, la clorofilla e l'albumina coagulata sono sostanze pressochè inerti; e sebbene l'albumina coagulandosi porti con sè parte della materia attiva, tuttavia non è in proporzione che diminuisca l'effetto dell'estratto, considerando alla parte inerte che col coagulare si toglie dall'estratto.

Per le piante narcotiche ed acri, la questione è indecisa.

Martin Solon pubblicò esperienze, da cui risulterebbe che gli estratti col coagulo unito sono più efficaci di quelli al sugo solo chiarificato; ma tali esperienze furono trovate insufficienti a togliere i dubbii.

Comunque sia, è prescritto che gli estratti dai sughi chiarificati non debbano essere somministrati in ricambio di quelli dai sughi non chiarificati.

Volendosi poi conchiudere, si potrebbe dire: che quando si preparano estratti coi sughi messi a condensare a 40° nella stufa, fa d'uopo lasciare il tutto unito; ma quando si facciano estratti al bagno maria a 100°, in allora giova chiarificare e separare la materia coagulata, per non più riunirvela.

ESTRATTI CHE SI PREPARANO COL MEZZO DEL VUOTO.

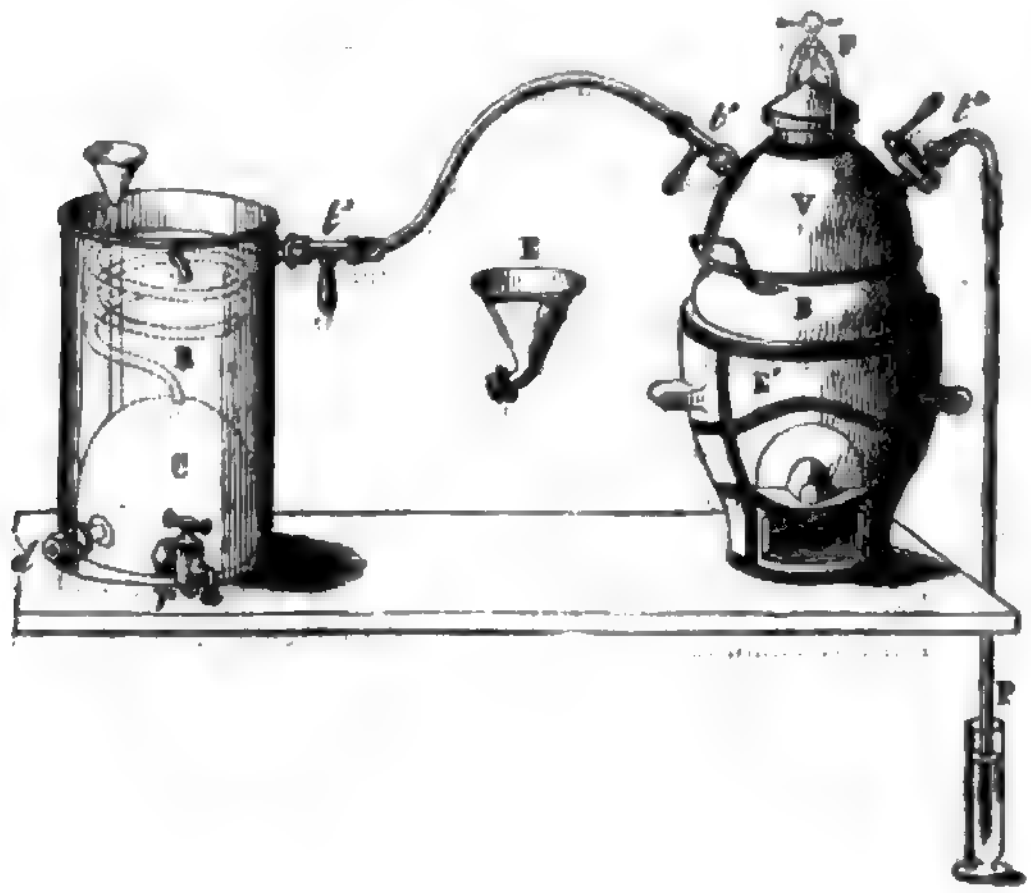
Visto che l'ossigeno atmosferico altera l'estrattivo e lo converte in apotema, rendendo meno attivo il prodotto, e che eziandio la temperatura, quando oltrepassa certi limiti, torna nocevole, si pensò di procedere alla preparazione degli estratti con tale congegno, che l'evaporazione dell'acqua si facesse in uno spazio chiuso, in cui l'aria non potesse penetrare, e che il calore occorrente all'evaporazione non oltrepassasse di molto i 50°.

Gli apparecchi immaginati a tal uopo sono diversi; i più usitati si possono considerare come alambicchi chiusi, da cui si scaccia l'aria in precedenza, e che hanno il condensatore refrigerato di continuo, e nel quale si raccoglie l'acqua del vapore che distilla di mano in mano che la concentrazione seguita innanzi. Soubeiran ne descrisse uno, che fece costruire insieme con Gobley, e di cui diamo la figura (fig. 220). V è un recipiente ovoide di rame stagnato, che ha al dissopra un'ampia apertura la quale poi si chiude col coperchio F. Perchè il coperchio si incastri a perfetta tenuta, l'apertura ha una fossetta circolare, in cui entra l'orlo rilevato del coperchio; ed acciò l'aria non v'abbia passaggio, si colloca nella fossetta un anello di tiglio di canepa impregnato con una soluzione di gomma elastica fatta nell'olio di lino cotto: stringendo la vite sovrapposta al coperchio, la chiu-

Digitized by Google

sura diviene ermetica. Alla tubulatura *t'* del recipiente V, che porta una chiave da interrompere la comunicazione, si congiunge un budello di gomma elastica vulcanizzata, la quale per l'altro estremo si unisce colla tubulatura *t'*, a chiave, del refrigerante R: perchè poi la gomma elastica non rimanga schiacciata dalla pressione esterna, allorchè si fece il vuoto, vi è introdotto un verme a spira di robusto filo di rame. Nelle giunture *t' t'*, acciò l'aria non possa trovare l'entrata, si interpone un piccolo disco di canepa, impregnato della soluzione oleosa di gomma elastica, e raffermato con un pezzo a madrevite. Il refrigerante R è un serpentino comune, contenuto in tinozza, in cui quando occorre si mantiene acqua fredda di continuo; il serpentino fa capo ad un serbatoio C che ha una tubulatura verso la base, la quale esce dalla tinozza e si chiude con otturatore a vite; nel fondo della tinozza vi è una chiave *r* per estrarre la feccia che si deponesse dall'acqua durante la refrigerazione.

Figura 220.



Dall'altro lato del vaso V sporge una seconda tubulatura a chiave *t''*, a cui si può avvitare a volontà ora l'imbuto E, ora il tubo di vetro P, il quale è connesso con una canna curva di rame, terminata per tale effetto a madrevite. La canna metallica e il tubo di vetro sono congiunti fortemente insieme col mezzo di gomma elastica; il tubo è resistente, di 1 m. di lunghezza, e pesca in un bicchiere cilindrico, che contiene mercurio per un'altezza di 15 a 20 centimetri. B è una caldaia di rame che fa l'ufficio di bagno maria, ed E' è il fornello entro cui si fa il fuoco.

Descritto l'apparecchio, diremo quale sia il modo con cui si deve procedere. Si inalza il coperchio F, si versa un mezzo litro di acqua stillata in V, si chiude esattamente il coperchio suddetto e la chiave *t''*, e si lascia aperta la tubulatura *d* del condensatore C. Ciò eseguito, si pone il recipiente V su fuoco vivo. L'acqua incomincia a bollire, il vapore scaccia dinanzi a sè l'aria e la spinge fuori per la tubulatura *d*. Continuando l'ebollizione scalda il serpentino ed il collettore, e si seguita finchè si vede che il vapore esce coll'aspetto di un fumo bianco dalla detta tubulatura. In allora si chiude questa col proprio otturatore, aprendo nell'atto stesso appena appena la chiavetta *t''*, che si richiude tosto che l'otturatore fu avvitato. Si toglie il recipiente V dal fuoco, si capovolge e si alza in modo, tenendolo declive verso *t' t'*, che l'acqua non vaporizzata possa tutta discendere nel collettore C. Si colloca il recipiente nel bagno maria, si versa acqua fredda nella tinozza, e con ciò condensandosi il vapore che empie l'interno dell'apparecchio, vi si forma il vuoto. In allora si avvita l'imbuto E alla tubulatura *t''*, che si empie col sugo estrattivo; poi si fa girare cautamente la chiavetta, in modo che il liquido scenda nel recipiente, avendo cura di versare continuamente nuovo liquido nell'imbuto per mantenerlo sempre pieno, e di chiudere la chiavetta avanti che l'imbuto rimanga totalmente vuoto. Ciò eseguito, si toglie l'imbuto e vi si sostituisce la canna di vetro P, empiendo previamente, essa e la canna di rame aggiuntale, col liquido estrattivo che è rimasto. Si chiude con un dito l'orifizio inferiore della canna di vetro e

Digitized by Google

vi si porta sotto il bicchiere cilindrico contenente il mercurio, in cui si fa immergere, ed è in allora che si congiunge colla chiavetta *t''*, procurando che la congiunzione sia a chiusura perfetta: dopo ciò si apre la stessa chiavetta.

Si mette il fuoco sotto il bagno maria e la distillazione incomincia e continua regolarmente fino all'ultimo.

Se la colonna del mercurio non si mantenesse alla altezza di 70 a 72 cent., o si vedesse ad abbassare di continuo, sarebbe indizio che il vuoto non riuscì a dovere, e che l'apparecchio non è a tenuta d'aria.

Parrebbe che fosse occorrente di avere una valvola di sicurezza per evitare gli scoppii possibili; ma è da avvertire che ne fa l'ufficio il budello di gomma elastica, il quale, qualora la tensione interna crescesse di troppo, si andrebbe gonfiando e finirebbe per iscoppiare.

Si conosce che la distillazione è al fine toccando la tubulatura *t'*, che in tal caso si raffredda, perchè cessa di essere scaldata dal vapore che più non arriva sul refrigerante.

Grandval fece costruire un altro apparecchio, che è di costo assai minore, semplice, poco voluminoso, e che può tornare giovevole pei laboratorii di farmacia. Consta di due recipienti sferici, di rame, stagnati accuratamente nell'interno, ciascuno con due tubulature, uno dei quali porta nel centro una chiave fatta in modo che vi si può congiungere a vite l'imbuto pel versamento del liquido estrattivo. I due recipienti constano poi, ciascuno, di due calotte emisferiche, che si uniscono col mezzo di sporgenze strette fortemente da chiavarde. I due recipienti comunicano fra loro col mezzo di una canna di rame e di piombo unita da un lato e dall'altro ad una delle rispettive loro tubulature; per l'altra tubulatura si opera il vuoto nell'apparecchio. Per tale effetto, si empiono di acqua totalmente le due sfere, si chiudono le tubulature con tappi, ciascuno portante un tubo curvo che scende fino al fondo, e si scalda ad ebollizione. Il vapore che si forma nell'interno premendo sul liquido, lo fa salire entro i tubi e lo espelle per intero, onde non rimane che solo vapore ad occupare lo spazio interno. Non appena l'acqua fu espulsa, si tolgono i tubi coi loro turaccioli, e in loro posto si mettono otturatori guerniti di gomma elastica. Per introdurre poi il liquido estrattivo si avvita l'imbuto al tubo con chiave, versando il liquido in modo che l'imbuto rimanga sempre pieno, e chiudendo la chiavetta prima che l'aria possa penetrarvi. Dopo la carica si mantiene fredda una delle sfere, mentre si scalda l'altra, e la distillazione comincia e seguita senza interruzione.

Berzelius, molti anni addietro, aveva consigliato di operare la concentrazione dei liquidi estrattivi nell'alambicco, affine di impedire il contatto dell'aria coll'estratto che si va condensando; se non che furono opposte due obbiezioni ad un tal mezzo: 1° che la concentrazione durava un tempo troppo lungo; 2° che non si poteva continuare fino alla consistenza estrattiva, anzi dovevasi cessare molto prima, perchè l'azione diretta del fuoco avrebbe abbruciacchiato il prodotto.

Dorvault, a correggere il secondo dei difetti osservati, propose di procedere in alambicco a doppia caldaia, valendosi dell'interna per la concentrazione, e dell'esterna come bagno, in cui versare una soluzione salina, che bollendo ad alcuni gradi sopra i 100° mantenesse in ebollizione il liquido estrattivo.

Huraut-Montillard, giovandosi dell'idea prima di Berzelius, pensò di modificare con qualche aggiunta l'alambicco in maniera da poterlo adoperare come apparecchio distillatorio col vuoto interno. Abbiasi a tal uopo un alambicco a doppia caldaia, e le cui diverse parti si uniscano colla maggiore possibile esattezza. Nella parte superiore della caldaia esterna è saldato un tubo a chiave, che s'incurva, entra per l'alto nella caldaia interna, e discende fino al fondo, indi sorge in alto col mezzo di un altro pezzo di tubo che vi si innesta. Per una tubulatura che è nel capitello, si versa il liquido estrattivo (misurato con precisione) nella caldaia interna, curando che si inalzi ad un livello di 5 a 6 cent. più basso dell'estremo a cui finisce il tubo di comunicazione che parte dalla caldaia interna. Ciò fatto, per una tubulatura della caldaia esterna si empie questa ad un terzo con acqua, si lutano tutte le giunture con luto forte, applicandovi liste di tela, di modo che, quando il vuoto è fatto, l'aria non trovi modo di penetrare nell'interno. Contemporaneamente si apre la chiave del tubo di comunicazione fra le due caldaie e s'accende il fuoco. L'acqua bolle e il suo vapore scaccia l'aria dall'apparecchio, e non appena si vede che il vapore scaturisce dal fondo del serpentino in forma di un fumo bianco, si chiude una chiave che è al fondo del collettore aggiunto al serpentino stesso, si versa acqua fredda nella tinozza refrigerante, mantenendo continua la refrigerazione col mezzo consueto.

Devesi avere un recipiente di latta, che porta in alto un collo a madrevite interna, e che porta saldato al di fuori un cannello di vetro d'onde si conosce l'altezza successiva a cui giunge l'acqua che vi si raccoglie dal vapore condensato. Questo è il collettore che fu avvitato all'estremo del serpentino, e nel cui fondo vi è il tubo a chiave che si chiude quando l'aria fu scacciata.

Durante la distillazione si osserva il crescere del liquido nel collettore, e quando la quantità giunse ad una data proporzione da corrispondere a quella che deve fornire il liquido estrattivo nella sua concentrazione, in allora si cessa, si smonta l'apparecchio e si toglie fuori l'estratto, il quale se fosse

Digitized by Google

troppo molle ancora si dovrebbe concentrare viepiù in bacino ad aria libera, per il che occorrerebbe poco tempo.

Per ricaricare successivamente di liquido estrattivo la caldaia interna si usa il tubo coll'imbuto che è infisso nel capitello, nel qual tubo si può anche innestare con turacciolo un termometro, affine di conoscere, durante la distillazione, la temperatura a cui si mantiene l'interno dell'apparecchio.

Gli estratti preparati nel vuoto, quando si spinga la distillazione fino agli ultimi, hanno l'aspetto di una materia secca e spugnosa. Si devono staccare quando l'apparecchio è smontato con colpi di spatola che li rompe e li fa sollevare a scaglie, avvertendo di non lasciarli in contatto di troppo coll'aria, dacchè sono molto igroscopici, attirano con avidità l'umido atmosferico, si rammolliscono, ed in allora torna più disagevole lo staccarli.

Sono più solubili nell'acqua di quelli fatti all'aria libera, ed alquanto più odorosi; non contengono apotema. I farmacologi in generale loro attribuiscono maggiore efficacia di quelli preparati alla maniera comune, ed in ispecie quando la pianta da cui sono forniti contiene un principio fugace, come il rus radicans e l'anemone.

Tuttavolta non è da tacere che nelle officine farmaceutiche l'operare nel vuoto torna assai più fastidioso che non all'aria libera, non potendosi preparare che un estratto per volta, ed occorrendo l'apparecchio che è costoso ed esige parecchie cautele nell'usarlo.

Soubeiran fece eseguire alcune esperienze chimiche di confronto fra gli estratti di belladonna, di cicuta, di giusquiamo o di digitale preparati coi due metodi, e non ottenne differenze apprezzabili per gli effetti; Lecoq de Saint-Quintin replicando le dette esperienze arrivò ai medesimi risultati. Se ciò è vero, la preparazione nel vuoto sarebbe da considerare come inutile; tuttavolta se l'apotema sottrae una parte di estrattivo utile quando si opera all'aria, come può essere che gli estratti privi di apotema non siano di maggiore bontà di quelli che ne sono più o meno carichi?

ESTRATTI ALCOLICI.

Vi sono casi nei quali si dà la preferenza all'alcole per l'estrazione dei principii attivi, onde si hanno i così detti *estratti alcolici*.

Quando si vuole preparare un estratto alcolico, si rende in polvere la materia, e si tratta con alcole di concentrazione varia, secondo l'indole dei principii solubili che si vogliono ottenere.

Si opera o per macerazione, o per infusione, o per digestione, procedendo poi per semplice spremitura, od a spostamento, a norma dei casi.

Per *digestione* e *spremitura* si trattano le materie che forniscono un soluto vischioso, come lo zafferano, la scilla, la noce vomica ed i semi di giusquiamo, di belladonna e di stramonio.

Per le altre sostanze si procede colla *lisciviazione* e lo *spostamento*. Si prende la sostanza polverizzata, si inumidisce con metà in peso di alcole a 60 o ad 80°, e s'introduce nel cilindro di spostamento, che si tiene chiuso per 24 ore. L'alcole, durante la digestione, rammollisce e predispone le parti solubili a sciogliersi. Si aggiunge poi tre o quattro volte il peso di alcole, raccogliendo il liquido che deve cadere con lentezza, indi si sopraversa dell'acqua, affine di spostare l'ultimo liquido alcolico, cessando di raccoglierlo allorchè mescendosi col precedente vi arreca del torbido. Ciò è segno che il liquido che sta scolando è troppo acquoso e che perciò nel mescolarsi colla tintura alcolica ne fa separare taluno dei principii che, solubili nell'alcole di data concentrazione, non lo sono più allorchè si diluisce. Si distilla poi a bagno maria, affine di ricuperare tutta la parte spiritosa, e poi si compie la condensazione nel modo consueto.

Il liquido alcolico bollendo a temperatura inferiore ai 100° e in alambicco, avviene che si sottrae la maggior parte del solvente in condizioni favorevoli alla inalterazione dei principii estrattivi, mantenendosi basso il grado di calore per l'evaporazione, e restando impedito l'accesso dell'aria nell'apparecchio distillatorio. Inoltre il residuo estrattivo, molto condensato quando si toglie dall'alambicco, basta poco tempo per concentrarlo, e con ciò si sottrae presto all'azione alterante dell'ossigeno atmosferico.

Si preferisce l'alcole per la preparazione degli estratti nei casi seguenti:

1° Per avere disciolti nell'estratto certi principii che sono solubili nell'alcole e non nell'acqua, come sarebbero resine, grassi, olii essenziali ed alcaloidi;

2° Per avere nell'estratto tanto le materie che sono solubili nell'acqua, quanto quelle che lo sono nell'alcole, separandone al possibile le inerti che l'acqua sola trarrebbe con sè.

3° Allorchè si vogliono estratti di materie attive solubili nell'alcole, che siano accompagnate da poco estrattivo, si fa uso dell'alcole a 85° ed anche a 89°; ma allorchè importa di avere insieme le parti attive, che sono solubili nell'acqua, con quelle che sono solubili nell'alcole, in allora si adopera un alcole dediluito, cioè a 56°, poichè non si oppone alla soluzione dell'estrattivo. Con tale processo si preparano gli estratti

di valeriana	di gialappa
di rabarbaro	di guaiaco
di china	di pazienza
di serpentaria	di elleboro nero
di arnica	di corteccia di bosso
di luppolo	di salsapariglia.

L'alcole acquoso ne scioglie, oltre buona parte dell'estrattivo, l'olio acre, la gomma resina, i sali degli alcaloidi, la materia colorante ed astringente ed i principii amari neutri che vi sono contenuti; escludendo la fecola, l'albumina e le altre sostanze non solubili nei liquidi spiritosi.

Appartengono a questa classe di estratti le gomme resine purificate. A tale effetto si frantumano, si fanno digerire nell'alcole di 56° a caldo; si passa a caldo per pannolino; si replica la digestione sulla parte indisciolta, si spreme di nuovo, e poi si svapora e condensa fino alla consistenza di prima.

Si opera eziandio coll'alcole da 60 ad 80° c., allorquando le parti attive di una pianta sono solubili tanto nell'acqua, quanto nell'alcole di detto grado di concentrazione, rimanendone escluse le materie inerti, che vi sono in abbondanza, ma non si disciolgono nell'alcole, mentre si scioglierebbero nell'acqua. È un buon mezzo per ottenere concentrata in piccolo volume la parte efficace principalmente delle sostanze che siamo per annoverare:

Cantaridi	Scilla
Papaveri (capo di)	Zafferano
Noce vomica	Semi di belladonna
Fava del Calabar	» di giusquiamo

Semi di stramonio.

Si vogliono preparare eziandio coll'alcole gli estratti seguenti:

Radice di cainca	Foglie di digitale
» di colchico	» di aconito
» di colombo	» di cicuta
» d'ipecacuana	» di belladonna
» di poligala	» di giusquiamo
Corteccia di radice di melagrano	» di stramonio
	Fiori di narciso.

Fra le piante indicate ve ne ha qualcuna, circa alla quale non si capisce perchè si dia la preferenza all'alcole sull'acqua, come la cainca, il colchico, il colombo ed i fiori di narciso; è l'uso inveterato che conduce in detti casi a valersi piuttosto di un solvente che dell'altro (Soubeiran). Per la poligala, che darebbe coll'acqua un prodotto vischioso, l'adoperamento dell'alcole rende più agevole l'operazione; per la ipecacuana il principio vomitivo si scioglie con facilità maggiore.

Colle piante delle solanacee si hanno estratti di un bel verde, e molto odorosi; l'alcole ne separa l'albumina e una parte dell'estrattivo, scioglie la clorofilla, gran parte dell'estrattivo e delle parti gommose, e con esso i principii acri o di più efficacia.

Si preparano anche gli estratti alcolici con i tre seguenti metodi speciali:

1° Si fa l'estratto alcolico nel modo consueto; si scioglie poscia in un poco d'acqua, si feltra e si ricondensa ad estratto. L'alcole dapprima non s'impadronisce che di quanto è solubile in esso; l'acqua poi separa quello che sarebbe solubile nel solo alcole, e ritiene ciò che si scioglie nell'acqua e alcole ad un tempo.

Con questo metodo si prepara l'*emetina bruna*, la quale rimane separata dalla parte amidacea e dalla parte gommosa, e poi dalle sostanze grasse.

2° Si fa l'estratto col sugo acquoso; si ripiglia con alcole, si feltra e si condensa.

Questo metodo fu consigliato pel lattucario, per l'aconito, per le solanacee e per la segala cornuta.

3° Si prepara l'alcolaturo della pianta con parti eguali di pianta fresca e di alcole di 90° c., indi si fa svaporare la tintura fino a consistenza estrattiva.

Pache, farmacista viennese, consigliò questo processo per le piante narcotiche o stupefacienti, e il dottor Schrof, che sperimentò di confronto gli estratti di giusquiamo, uno fatto colla pianta secca e l'alcole e l'altro coll'alcolaturo, trovò che il secondo possedeva il doppio di efficacia del primo. Probabilmente è l'ugual cosa per gli estratti di belladonna e di stramonio.

Guilliermoud modificò alquanto il processo ora descritto, facendo egli pure l'infusione alcolica della pianta stessa, evaporandone una tenue porzione a conoscere quanto rimanga di estratto (per lo più il 4 per 100), e poi aggiungendovi il quadruplo in peso di gomma arabica per quanto si sa che deve rimanere d'estratto. Fa evaporare a bagno maria fino a consistenza sciloppo sa, indi stende il residuo su piatti e compie la disseccazione nella stufa. Così procedendo, avrebbe ottenuto estratti attivissimi dalla cicuta, dallo stramonio, dal giusquiamo, dalla belladonna e dall'aconito, adoperandone le foglie delle sommità fresche; dal rus radicans, dall'anemone pulsatilla, dalla digitale, dalla ruta e dalla sabina, valendosi delle foglie; dal colchico, usandone i bulbi freschi; dalla lattuca coltivata, usandone la corteccia dello stelo.

Considerazioni sugli estratti alcolici preparati coi tre metodi speciali testè descritti. — Deschamps d'Avallon pubblicò alcune considerazioni critiche sulla preparazione degli estratti alcolici coi nuovi metodi indicati, le quali ci paiono degne di essere qui riferite. Quando si ripiglia con acqua l'estratto alcolico, e per tale maniera si separa quello che non può disciogliersi in questo veicolo, non solo si depongono principii inerti, ma con essi una parte di principii attivi. Tuttavia, siccome la parte di tali principii sottratti è in proporzione minore degl'inattivi, che rimangono precipitati nel tempo medesimo, ne succede che il prodotto finale resta colla efficacia consueta, essendovi compensazione pel diminuire della massa, in cui i primi sono più concentrati. Ciò non toglie che, qualora si tratta di sostanze impor-

Digitized by Google

tanti, non sia sempre una perdita la loro sottrazione. Le riflessioni indicate sono applicabili eziandio per gli estratti che si preparano dapprima per decozione nell'alcole, indi si ripigliano coll'acqua a temperatura comune.

Se, a cagione di esempio, si fa l'estratto secco alcolico di china gialla per decozione e si scioglie nell'acqua fredda, se ne ottiene una parte solubile e una insolubile. Supponendo di avere adoperato 8 gr. dell'estratto secco, nella solubile rimarranno 0,490 di chinina, nella insolubile, 0,305. Ne consegue che qualora il medico ordinasse 8 gr. dell'estratto secco, amministrerebbe all'ammalato 0,795 di chinina, mentre se il farmacista sciogliesse l'estratto nell'acqua e feltrasse, ne toglierebbe 0,305, e però l'alcaloido febbrifugo sarebbe ridotto a 0,490.

Sarebbe meno male fornire un estratto acquoso della corteccia; tranne che non vi sarebbero le materie dette resinose, a cui i medici attribuiscono un dato valore terapeutico. Laonde il Deschamps opina che torni meglio di amministrare l'estratto qual è; tranne di ridurlo ad una forma conveniente acciò l'ammalato lo riceva senza repugnanza.

Il secondo metodo (che ha per iscopo di separare le materie gommose e mucilaginose valendosi dell'alcole) non sembra proficuo per modo veruno; dacchè vi occorre tanto di alcole, quanto ne abbisognerebbe per preparare da prima l'estratto alcolico.

Se abbiasi ad iscopo di eliminare i sali organici calcari, come l'ossalato, l'aconitato, ecc., torna meglio adoperare per l'esaurimento un misto di acqua (5 parti) e di alcole (1 parte).

Rispetto al metodo degli alcolaturi, Deschamps non crede si debba prestare troppa fede alle asserzioni di Schrof; tuttavolta non è da tacere, che per congettura gli estratti fatti con alcole e la pianta fresca dovrebbero riuscire più attivi di quelli preparati colla pianta secca, dacchè non ignoriamo che la disseccazione arreca sempre con sè qualche alterazione in taluno dei principii immediati, ed in particolare quando non sia condotta colle debite cautele.

Quanto poi agli estratti alcolici in generale, si opina che siano da preferire in varii casi agli acquosi, ed in ispecie quando i principii attivi non sono accompagnati da una proporzione soverchia di sostanze resinose e grasse, e che trattandoli con acqua vi si disciolgono quasi per intero, lasciando un residuo tenue, fioccoso, non agglomerato. Essi sono più efficaci degli acquosi, almeno per un buon numero, e però non debbono mai essere dati in cambio degli altri; si conservano anche più a lungo, e sono più sapidi e più odorosi (Deschamps).

ESTRATTI ACETICI.

Si fanno colla digestione delle piante secche nell'aceto distillato. Girolamo Ferrari preparò quelli delle piante virose, quali l'aconito, la cicuta, il giusquiamo e lo stramonio, e li avrebbe ottenuti di azione più efficace che non siano preparandoli coll'acqua. Sostituendo poi all'aceto distillato dell'alcole di 90°, a cui aggiunse $^1/_{25}$ in peso di acido pirolignico, il prodotto sarebbe riuscito di forza anche maggiore. Comunque sia, i soli estratti acetici usati in medicina sono quelli di oppio, secondo la formola di Laulette; l'estratto acetico di cantaride fatto coll'alcole e l'acido pirolignico, e quello di colchico fresco coll'acido pirolegnoso. Sembra infatti che l'estratto acetico di colchico possegga più energia dell'acquoso e dell'alcolico.

ESTRATTI VINOSI.

Si fanno digerendo la sostanza nel vino; ma non è in uso, che è quello di oppio. Negli estratti vinosi si deve considerare che, oltre ai principii forniti dalla pianta, si contengono anche le materie fisse che sono proprie del vino.

ESTRATTI ETEREI.

Sono in poco numero, e la pratica medica non si vale che di quelli di felce maschio, di seminoidi di cicuta e di fellandrio, della digitale, del mezereon, del seme santo e delle cantaridi. Si preparano in generale esaurendo la materia con etere in apparecchio di spostamento, e distillando la soluzione eterea per ricuperare il solvente.

Quanto all'estratto etereo di digitale, non sarebbe veramente da usare, perchè l'etere non discioglie la digitaljna, che è il principio attivo della pianta; quello di mezereon si ottiene colla digestione della corteccia polverizzata nell'alcole a 80°, indi ripigliando con etere l'estratto alcolico molle, decantando, ricuperando l'etere e concentrando il residuo a consistenza di miele.

ESTRATTI IDRALCOLICOETEREI.

Dausse propose di valersi dei tre solventi, l'etere, l'alcole e l'acqua, l'uno dietro l'altro, per l'esaurimento delle piante e l'ottenimento degli estratti. Si polverizza la sostanza, si introduce nell'apparecchio di spostamento, vi si sopraversa un peso uguale di etere, e si lascia in digestione per qualche tempo; si sposta l'etere con un volume uguale di alcole di 86°, e poscia l'alcole con un volume di acqua. Si raccoglie a parte il liquido etereo, e si distilla per ricuperare il solvente; si mescono insieme l'alcolico e l'acquoso, distillando per riaverne l'alcole, e se ne svapora il residuo al bagno maria fino a consistenza di estratto, a cui si incorpora in ultimo il residuo della distillazione dell'etere. Si hanno per tal guisa estratti i quali contengono tutti i principii attivi delle piante, riconoscibili facilmente da quelli preparati cogli altri metodi, per l'odore più acuto e

Digitized by Google

il sapore più manifesto che posseggono. Il processo di Dausse è applicabile particolarmente a quelle piante che forniscono estratti aromatici.

Pierlot opera in modo alquanto diverso: si prende la pianta fresca ed acciaccata, si introduce nell'apparecchio di spostamento, si copre di etere, il quale a poco a poco n'espelle l'acqua di vegetazione che si raccoglie a parte, indi si aggiunge nuovo etere. Allorchè tutta l'acqua fu espulsa, si spreme il residuo, e si tratta di nuovo con etere. Si distillano i liquidi eterei in bagno maria a 30°, evitando di condurre la distillazione a secco; si fa dissipare per evaporazione spontanea la parte di etere rimasta nell'estratto. Ciò eseguito, si tratta il sugo vegetale (od acqua di vegetazione che l'etere espulse dalla pianta) con un poco di etere alcolizzato, si feltra e si svapora a consistenza di estratto, che infine si mesce col residuo dei liquidi eterei. Se ne ha per tal guisa il 10 per 100 di prodotto, formato per $^1/_3$ dei principii aromatici, e per $^2/_3$ delle sostanze estrattive.

Si possono utilmente col metodo descritto preparare gli estratti di

Arancio (foglie)	Felce maschio
» (fiori)	Menta
» (corteccia)	Ruta
Assenzio	Sabina
Camomilla	Seme santo
Cubebe	Tanaceto

Valeriana.

CONSIDERAZIONI GENERALI.

Allorquando si trascorre colla mente la sequela dei diversi metodi consigliati e lodati per la preparazione degli estratti, e si vede come gravi autori abbiano proposto ciò che altri, di non minore considerazione, rifiutano e biasimano, si rimane nell'incertezza e non si sa bene a qual partito si debba appigliare. Sono da preferire gli estratti acquosi agli alcolici, o gli acetici a questi e a quelli, ovvero gl'idroalcolici eterei? Si devono lasciare l'albumina, la fecola e la clorofilla nel sugo estrattivo, o separarli? Si deve operare l'evaporazione al bagno maria ed all'aria libera, oppure in apparecchi chiusi e vuoti d'aria ed a temperatura poco alta, ovvero entro la stufa a 40°? Noi crediamo che fino ad ora l'argomento importantissimo degli estratti non fu studiato con un indirizzo scientifico a sufficienza, e che si volle troppo estendere ciascun metodo, applicandolo a piante a cui non conveniva. Qual è l'intendimento principale che si cerca di conseguire nella preparazione degli estratti? Quello, senza dubbio, di ottenere tutti i principii attivi e solubili della pianta, in modo da offerirli nello stato possibilmente più vicino a quello in cui sussistono negli organi che li contengono, sottraendoli dalla parte lignea e cellulosa, la quale, oltre ad essere inerte, torna puranco faticosa alle forze digerenti, e nociva talvolta ai visceri intestinali, su cui produce irritazione. Ciò anteposto, devesi poi procurare di avere il solo principio in cui risiede la principale attività medicinale della pianta, od anche con esso quelle materie che si reputano inattive e l'accompagnano? Noi siamo d'avviso che quando parliamo di estratti debbasi tener conto eziandio di tali materie; perchè, sebbene per se medesime non mostrino efficacia, pure possono contribuire a rendere meglio assimilabile il principio attivo, ed a temperarne e modificarne utilmente l'azione, non avendosi da dimenticare giammai che altra cosa è l'amministrare il principio attivo in istato puro, come sono gli alcaloidi, ed altra il propinare le materie complesse contenute dalla pianta, tra cui il detto principio. Sembraci incontrovertibile che il processo migliore e da seguire sarà sempre quello (per ciascuna singola pianta) che ne fornisca tutte le materie estrattive separate dalla parte lignea; che l'operazione sia perciò eseguita con uno o più solventi, secondo la natura di tali materie; che si operi in condizioni opportune ad evitare l'accesso dell'aria ed un soverchio inalzamento della temperatura, onde non avvenga formazione di apotema, alterazione delle sostanze che soffrono o si dissipano agevolmente per l'applicazione del calore. Quanto all'uso di solventi acidi, come sarebbe l'aceto distillato, fa d'uopo astenersene allorchè si teme che per l'acido ed il calore il principio attivo possa decomporsi, come, a cagion d'esempio, fanno certi glucosidi, quali la colocintina; mentre possono aversi dei casi in cui un poco d'acido organico libero (tartarico, citrico, ecc.) può giovare alla più facile solubilità degli alcaloidi in combinazione naturale poco solubile, ovvero ad impedire la dispersione degli alcaloidi volatili.

Se male non ci apponiamo, sarebbe opportuno di ripigliare lo studio degli estratti di pari passo con quello di ciascuna pianta; esaminarne una per una la composizione, quale fu data dalle analisi chimiche; poscia, appoggiandosi sulle cognizioni che l'analisi somministra, ottemperarvi convenientemente le applicazioni di un solvente più che dell'altro, o di due, o di tre successivamente, coll'aggiunta, o no, secondo l'occorrenza, di un poco di acido organico.

Consistenza degli estratti. — L'abitudine prevalsa è quella di dare all'estratto la consistenza di pasta, e si conosce che la concentrazione è a termine allorchè, pigliandone un poco colla spatola e lasciandolo raffreddare, si vede che non aderisce alla mano con che si tocca, ovvero non oltrepassa la carta bibula allorchè se ne fa cadere sopra qualche goccia. Non sempre però si ha l'uso di ridurli al medesimo grado di densità; ad esempio, quello di ginepro si cuoce meno, cioè come un rob; altri si conducono fino alla consistenza pillolare, come l'e-

stratto d'oppio; altri si protraggono a secco, come quello di china.

Dausse propose di ridurli tutti indistintamente allo stato di secchezza, partendo dal principio che si conservano meglio e si dosano più sicuramente. La pratica non accettò la proposta del Dausse, e si attenne alle consuetudini passate; probabilmente perchè si conobbe che conducendo troppo innanzi la concentrazione, il prodotto perde della sua efficacia.

Soubeiran vi si oppose eziandio pel fatto che gli estratti, per quanto disseccati, non aspettano lungo tempo a rammollirsi nei recipienti in cui si tengono, essendo igroscopici, e perciò formano una massa peciosa, aderente, che si stacca con difficoltà; mentre osservò che nello spingere la concentrazione fino a secco cresce notevolmente la proporzione delle materie insolubili. L'estratto di china ne fornisce un caso manifesto; quello di ratania fa lo stesso, rispetto al quale Soubeiran verificò che, mentre il prodotto a consistenza molle era solubile per intero nell'acqua, un'altra parte a consistenza secca non si discioglieva più che per una data quantità.

Quando si dice che gli estratti devono avere consistenza molle, non s'intende che sia quella del miele; per cui è da rifiutare il sistema prescritto da alcune farmacopee tedesche di prepararli in guisa che abbiano la densità di un sciloppo, dacchè in allora si conservano con grande difficoltà.

Certi estratti col tempo diventano secchi e parzialmente solubili ed insolubili in parte, come quelli di china e di ratania. In tal caso Huraut-Montillard suggerì di stemprarli con egual peso di acqua calda, e di mescerli con sciloppo semplice, impedendo con ciò che precipitino le parti indisciolte durante il raffreddamento. È un metodo che dev'essere seguito quando si amministrano in pozione, in clisteri, ecc.

Un estratto, quando fu ben preparato, è bruno, ma nero giammai; ha l'odore e il sapore della pianta d'onde fu ottenuto; si scioglie senza torbido o con poco nell'acqua; ha una densità che si avvicina più o meno ad 1.5.

Talvolta certi estratti hanno l'aspetto grumoso, per quanto siano stati preparati a dovere; ciò deriva da alcuni sali che contengono naturalmente e cristallizzano col tempo, come il nitrato di potassa nell'estratto di giusquiamo, ovvero dalla separazione che si fa nella massa delle parti resinose che vanno restringendosi insieme. Per evitare l'agglomerazione delle resine Parmentier aveva consigliato di aggiungere verso il termine dell'evaporazione una tenue quantità di alcole di 60°, il quale, mantenendo sciolte le parti resinose, rende il prodotto più omogeneo.

Conservazione degli estratti. — Gli estratti col tempo tendono ad alterarsi; si coprono di muffa o fermentano, per cui è necessario di racchiuderli in recipienti appositi, tenuti ben coperti, ed in luogo che non sia umido. Si devono anche visitare di tempo in tempo per riconoscere lo stato in cui sono.

È abitudine invalsa quella di versarli in orciuoli di terra invetriata e di bocca larga, sovrapponendovi un coperchio della stessa materia; ma così tenuti s'inumidiscono prontamente e soggiacciono a guasto. Soubeiran cercò di evitare tali inconvenienti col mezzo di orciuoli di bocca stretta, da chiudere con un buon turacciolo di sovero, foderato di foglia di stagno. Redward consigliò di empiere fino alla bocca gli orciuoli, applicare direttamente sull'estratto una foglia di stagno, e saldarla tutto intorno all'orlo con cera da suggello. Dorvault preferisce di conservarli in boccie di vetro di bocca larga e col tappo smerigliato. Lachambre dice che giova prendere gli orciuoletti pieni e chiuderli in recipiente di latta sul fondo del quale siano posti pezzetti di calce viva. Schaufelle preferisce di valersi di vasi di vetro coll'orlo esterno smerigliato, a cui si appone un coperchio a cassula, pure smerigliato.

Altri tengono chiusi gli orciuoli con pelle di gomma elastica vulcanizzata, legata con cordonetto di seta; altri pure li chiudono con tappo spalmato di materia grassa, od anche di cera. Beryot fece costruire per le officine recipienti di vetro grossi, di bocca larga, e portanti un collo di stagno che si chiude con coperchio a vite. Nel coperchio è un piccolo serbatoio di stagno pertugiato, in cui si pongono pezzetti di calce viva incartocciata in carta bibula.

La conservazione degli estratti torna più o meno agevole, conforme alla loro natura. Ve ne ha di quelli che si alterano per quante precauzioni si prendano, e che non durano al di là di un anno. Tali sono gli estratti di:

Aconito	Digitale
Bardana	Fumaria
Belladonna	Giusquiamo
Cicuta	Rus radicans
Colchico	Stramonio.

Altri estratti si conservano più lungo tempo, quando anche esposti all'aria; tali sono quelli di

Arnica	Genziana
Assenzio	Ipecacuana
Cantaridi	Luppolo
Colombo	Menianto
Dulcamara	Rabarbaro
Enula	Valeriana.

In ultimo ve ne ha di capaci di conservazione quasi indefinita; tali sono gli estratti di

China	Oppio
Guaiaco	Papaveri bianchi
Noce vomica	Quassia.

Desi in cui si danno gli estratti. — La dose in

Digitized by Google

cui si amministrano gli estratti corrisponde comunemente ad un quarto del peso onde si prescrive la pianta in natura; quando si dà, per esempio, in quantità di 2 decigr., l'estratto dev'essere in ragione di 5 centigr. Gli estratti poco attivi possono essere portati fino a metà dose della pianta. Ciò che si dice in questo luogo si riferisce agli estratti acquosi. Qualora si trattasse di estratti alcolici, eterei od acetici, che sono di azione maggiore, la dose dovrebbe essere diminuita.

A compimento di quanto abbiamo esposto, riporteremo le tavole date dal Soubeiran e dal Dorvault sulla quantità di estratti che si ottengono dalle singole sostanze.

Tavola delle quantità d'estratto prodotte in media da 100 parti delle sostanze seguenti (Soubeiran).

Sostanze impiegate	Veicolo d'estrazione	Quantità d'estratto per 100
Aconito (foglie secche)	alcole a 60°	20
Aloe	acqua fredda	58
Arnica	acqua	20
	alcole a 60°	40
Artemisia (foglie secche	acqua	18
Asparago (radici secche)	acqua	11
» (radici verdi)	acqua	8
» (punte di)	sugo	4
Assenzio (foglie secche)	acqua	20
	alcole a 60°	22
Bardana (radice)	acqua	25
Belladonna	sugo	2
» (foglie secche)	acqua	12
	alcole a 60°	20
Bistorta (radice)	acqua	20
Borragine (foglie secche)	acqua	10
Caincа	alcole a 60°	20
	alcole a 70°	27
Camomilla	acqua	25
	alcole a 60°	30
	alcole a 80°	20
Cantaride	alcole a 60°	20
	alcole a 80°	25
Cardo benedetto	acqua	20
Cassia	acqua	19
China gialla	acqua (infusione)	12
	» (decozione)	25
	alcole a 60°	26
China grigia	acqua (infusione)	16
	» (decozione)	25
	alcole a 60°	24
	processo di Boudet	16
China rossa	acqua	18
	alcole a 60°	20
Cicoria	sugo	2
» (foglie secche)	acqua	9
» (radici secche)	acqua	12
Cicuta	sugo	2
» (foglie secche)	alcole a 60°	24
Colchico (bulbi)	alcole a 60°	22
» (semi)	alcole a 60°	7
Colombo	alcole a 60°	20
Coloquintida pulita	acqua	13
	alcole a 60°	13
Corteccia di melagrano	alcole a 60°	20
Corteccia di salice	acqua	16
Digitale	sugo	3
» (foglie secche)	acqua	30
	alcole a 60°	38
Dulcamara	acqua	20

Digitized by Google

Sostanze impiegate	Veicolo d'estrazione	Quantità d'estratto per 100
Elleboro nero	alcole a 60°	14
Enula (radice)	acqua	25
Fiele di bue	(passato per feltro a manica)	8
Frassino (foglie secche)	acqua	20
Genziana	acqua	50
Ginepro (bacche secche)	acqua	50
Giusquiamo nero	sugo depurato	2
» (foglie secche)	alcole a 60°	28
Gramigna	acqua	8
Guaiaco	acqua (decozione)	3
	alcole a 60°	20
Ipecacuana	acqua	38
	alcole a 60°	20
Luppolo	acqua	14
	alcole a 60°	20
	alcole a 80°	17
Meniante	sugo	1,5
» (foglie secche)	acqua	16
Mezereon	alcole a 80°	20
Mirra	acqua	85
	alcole a 60°	25
Narciso dei prati (fiori secchi)	acqua	15
Noce vomica	acqua fredda	5
	alcole a 80°	10
Noci (foglie secche)	acqua	25
	alcole a 60.	33
Papavero (capi di)	alcole a 60°	18
Pazienza	acqua	25
Quassia amara	acqua	8
	alcole a 60°	2
Rabarbaro	acqua	50
	alcole a 60°	50
	alcole a 80°	44
Regolizia	acqua	30
Rose rosse	acqua	20
Ruta	alcole a 80°	24
Sabadiglia	alcole a 60°	25
	alcole a 80°	20
Sabina	alcole a 60°	4
Salsapariglia	acqua a 80°	15
	alcole a 60°	12
Sambuco	bacche fresche	5
Saponaria (radici)	acqua	32
	alcole a 60°	25
» (foglie)	acqua	38
Scilla	acqua	60
	alcole a 60°	66
Sena	acqua fredda	20
	alcole a 80°	25
	alcole a 60°	21
Serpentaria della Virginia	acqua	7
Stramonio	sugo	1,5
» (foglie secche)	acqua	25
Susina selvatica	sugo	6
Uva d'orso	acqua	28
Valeriana	acqua	16
	alcole a 60°	25
Viola tricolore	alcole a 60°	25
Zafferano	acqua	50
	alcole a 80°	50

Digitized by Google

Tavola delle quantità d'estratto prodotte in media per ogni 100 parti delle sostanze seguenti (Dorvault).

Sostanze impiegate	Veicolo d'estrazione	Quantità d'estratto per 100
Aconito (foglie fresche)	sugo	4
» (foglie secche)	alcole a 60°	20 a 25
Agarico bianco	acqua	2,5
Aloe	acqua	62
	alcole a 60°	31
Angustura (scorza)	acqua	28
Arancio amaro (scorza)	acqua	25
Arnica (fiori secchi)	acqua	20
	alcole a 60°	40
Artemisia (foglie secche)	acqua	20
Asparago (radici secche)	acqua	11
» (punte di)	sugo	2
Assenzio (foglie secche)	acqua	20 a 25
Bardana (radici secche)	acqua	34
Belladonna (foglie secche)	acqua	20
	alcole	33
» (foglie fresche)	sugo	2
Bistorta (radici)	acqua	12
Borragine (foglie fresche)	sugo	1
» (foglie secche)	acqua	9
Caffè (semi)	acqua	20
Cainca (semi)	alcole a 60°	24
Cantaride	alcole a 60°	20
	etere	8
Cardo benedetto	acqua	20
Cassia	acqua	20
Centaurea (punte secche)	acqua	25
China gialla (scorza)	acqua	16
	alcole a 60°	20
China grigia (scorza)	acqua	20
	alcole a 60°	17
China rossa (scorza)	acqua	18
	alcole a 60°	20
Cicoria (foglie fresche)	sugo	2
» (foglie secche)	acqua	25
» (radici secche)	acqua	12
Cicuta (foglie fresche)	sugo depurato	2
	sugo non depurato	3
» (foglie secche)	acqua	42
	alcole a 60°	25
Colchico (bulbi secchi)	alcole a 60°	18 a 20
Colombo (radici)	acqua	16
	alcole a 60°	22
Coloquintida (frutti puliti)	acqua	60
	alcole a 60°	14
Cubebe	alcole a 60°	15
Digitale (foglie fresche)	sugo	3
» (foglie secche)	acqua	30
	alcole a 60°	38
Dulcamara (gambi secchi)	acqua	15
Elleboro nero	acqua	18
	alcole a 60°	14
Enula (radici secche)	acqua	22
Fava di Cal. (radici secche)	alcole a 60°	2 a 3
» di S. Ignazio (radici secche)	alcole a 60°	36
Fellandrio	alcole a 60°	15
	etere	21
Felce	etere	6

Digitized by Google

Sostanze impiegate	Veicolo d'estrazione	Quantità d'estratto per 100
Fiele di bue (passato per feltro a manica)	alcole a 60°	8 a 9
Frassino (foglie secche)	acqua	22
Fumaria (pianta secca)	acqua	20
» (pianta fresca)	sugo	3
Genziana (radici secche)	acqua	20
Ginepro (frutti)	acqua	30
Giusquiamo (foglie fresche)	sugo depurato	2
	sugo non depurato	3
» (foglie secche)	acqua	[illegible]
	alcole a 60°	28
Gramigna (radici secche)	acqua	8 a 9
Guaiaco (legno di)	acqua (decozione)	2 a 3
	alcole a 60°	20
Idrocotile (pianta)	alcole a 60°	20
Ipecacuana (radici secche)	acqua	17
	alcole a 60°	10 a 13
Lattuca (gambi freschi)	sugo	1,5 a 2
Luppolo (coni secchi)	acqua	15
	alcole a 60°	22
Mallo di noce	sugo	33
Melagrana (scorza secca)	acqua	21
Menianto (foglie fresche)	sugo	1,5 a 2
Mezereon (scorza)	alcole a 60°	20
Mirra	alcole a 60°	25
Monesia (scorza)	acqua	25
Narciso dei prati (fiori secchi)	acqua	15
Noce vomica (semi)	acqua	4
	alcole a 60°	10
Noci (foglie)	acqua	25
	alcole a 60°	33
Olmo (scorza)	alcole a 60°	22
Olmo piramidale (scorza)	acqua	12
Oppio (sugo concentrato)	acqua	49
Papavero bianco (teste)	acqua	15
	alcole a 60°	17
Papavero rosso (fiori secchi)	acqua	25
Pareira (radici)	acqua	12
	alcole a 60°	12
Pazienza (radici secche)	acqua	25
Podofilla	acqua	20
Quassio amaro (legno)	acqua	9
	alcole a 60°	2
Rabarbaro (radici secche)	acqua	40
	alcole a 60°	44
Rapontico (radici)	acqua	25
Ratania (radici)	acqua	15
	alcole a 60°	30
Regolizia (radici secche)	acqua	33
Rosa rossa (fiori secchi)	acqua	33
Ruta (foglie secche)	acqua	10
	alcole a 60°	25
Sabadiglia	alcole a 60°	25
Sabina (foglie secche)	alcole a 60°	12
Salsapariglia (radici secche)	acqua	14
	alcole a 60°	12
Sambuco (frutto fresco)	sugo	7 a 8
Saponaria (foglie)	acqua	38
» (radici)	acqua	33
	alcole a 60°	25

Digitized by Google

Sostanze impiegate	Veicolo d'estrazione	Quantità d'estratto per 100
Scilla (bulbi secchi)	acqua	60
	alcole a 60°	60
Segala cornuta	alcole a 60°	10
	acqua	14
»	ergotina	4
Sena (follicoli)	acqua	25
	alcole a 60°	33
Simaruba (scorza)	acqua	7
Stramonio (foglie fresche)	sugo	2
» (foglie secche)	acqua	25
	alcole a 60°	20
» (semi)	alcole a 60°	11
Susino selvatico (frutti freschi)	sugo	7
Uva d'orso	acqua	28
Valeriana (radici secche)	acqua	16
	alcole a 60°	20
Viola tricolore	acqua	22
	alcole a 60°	25
Zafferano (stimate)	alcole a 60°	50

ESTRATTI (*profum.*). — I profumieri danno il nome di *estratti* a certi liquidi profumati, i quali constano di una soluzione nell'alcole di qualche principio odoroso, e che preparano o facendo digerire la pomata ricca di fragranza con alcole concentrato, o un olio fisso saturo di fragranza pure con alcole, ovvero sciogliendo il prodotto naturale aromatico nell'alcole. Ne daremo qualche esempio.

Estratto di eliotropio.

Si prende la pomata aromatizzata, si fa suddividere in parti minute, e vi si sopraversa dell'alcole rettificato, lasciando in digestione per una settimana. Si feltra, e il liquido alcolico ottenuto è quello che dicesi estratto.

Estratto di gelsomini.

Si prende pomata od olio profumato di gelsomino, e vi si sopraversa un ugual peso di alcole rettificato, facendo digerire per 15 giorni, poi si feltra. Quando si adopera la pomata fa d'uopo che sia suddivisa in precedenza; se l'olio, occorre che si dibatta di tempo in tempo per rinnovare il contatto fra i due liquidi.

Estratto di fiori d'arancio.

Si fanno digerire da 500 ad 800 gr. di pomata con 1 litro di alcole per un mese circa alla temperatura estiva, indi si feltra.

In modo somigliante si fanno gli estratti di tutti quei fiori e sostanze aromatiche da cui si suole ricavare il profumo mediante la digestione nella sugna fusa, od in un olio grasso.

In generale, tale maniera di tinture riesce d'una fragranza molto più soave che allorquando si preparassero direttamente coll'aggiungere qualche goccia di olio volatile all'alcole.

Si fanno anche estratti artificiali con mescolanze diverse, che imitano l'odore di qualche pianta, e che posseggono una fragranza mista, gradevole a chi ne usa. Ne daremo qualche esempio.

Estratto artificiale di narciso.

Estratto di tuberosa	centil.	171
» di giunchiglia	»	113
» di stirace	»	14
» di balsamo tolutano	»	14

Estratto di verbena.

Essenza di verbena dell'India	gr.	5
» di scorza d'arancio	»	56
» di scorza di cedro	»	14
Alcole rettificato	litri	0,56

Estratto di verbena, detto bouquet de Cour.

Essenza di scorza di cedro	gr.	56,00
» di scorza d'arancio	»	28,00
» di verbena delle Indie	»	4,03
Estratto di fiori d'arancio	»	198,00
» di tuberosa	»	198,00
Spirito di rose	centil.	28
Alcole rettificato	»	560

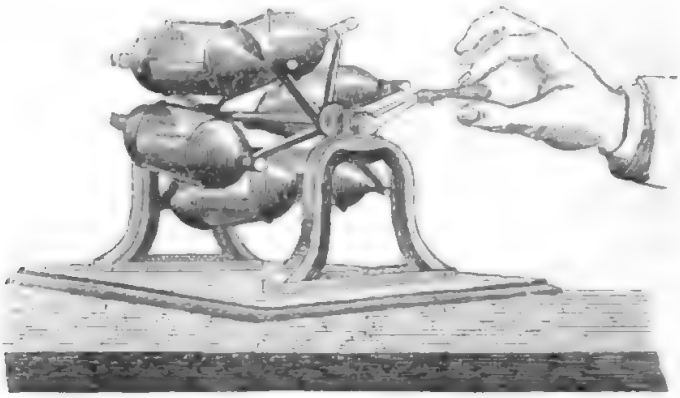
Estratto vegetale pei capelli.

Acqua di rose	litri	2,25
Alcole rettificato	»	2,25
Estratto di fiori d'arancio	»	0,14
» di gelsomino	»	0,14
» di cassia	»	0,14
» di rosa	»	0,14
» di tuberosa	»	0,14
» di vaniglia	»	0,28

Digitized by Google

Una delle condizioni principali perchè l'alcole sciolga più compiutamente i principii aromatici dalle pomate o dagli olii profumati, ovvero perchè negli estratti composti i diversi ingredienti risultino in perfetta mescolanza, consiste nel dibattere frequente e prolungato; onde Brunot di Parigi immaginò una

Figura 221.



macchinetta a tal uopo, di cui diamo il disegno (figura 221), e col mezzo della quale girando di continuo un manubrio si produce la frequente ripetizione di contatto fra l'alcole e il grasso profumato, oppure si ottiene la più pronta incorporazione delle tinture mescolate.

ESTRATTI DEI LEGNI DA TINGERE (*chim. tecn*). — Quantunque in COLORANTI MATERIE (ESTRATTI DELLE) abbiamo parlato distesamente delle maniere diverse onde si fabbricano gli estratti dei legni tintorii, e descritti i principali processi di tale fabbricazione; nondimeno qui aggiungiamo qualche particolare tolto da opere recenti, a compimento di quanto colà esponemmo.

In commercio si hanno gli estratti del legno Cuba, del fustetto, del quercitrone, dello spincervino, dei legni rossi, del campece, della noce di galla, ecc., o secchi o liquidi, e questi con gradi variabili di densità da 10 a 20° Baumé.

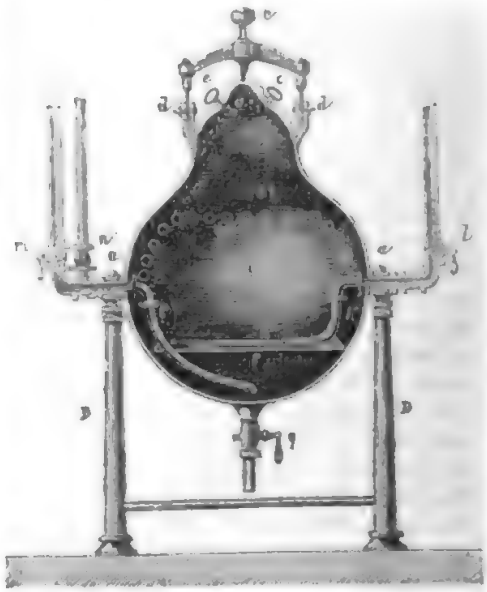
Per ottenerli dapprima si riduce il legno in polvere grossolana col mezzo di macchine speciali, che lo sgretolano e lo squarciano perpendicolarmente a seconda della direzione della fibra, acciò le cellule contenenti la materia colorante rimangano rotte ed accessibili all'acqua. È questa una operazione costosa, perchè vi occorre una quantità notevole di forza motrice.

Il legno sminuzzato come si disse o si liscivia incontanente, ovvero si sottopone ad una previa fermentazione ossidante, con che è accresciuta la solubilità della materia colorante ed è agevolato l'esaurimento. Giova particolarmente al legno di campece che rimanga all'aria in istrati non troppo grossi ed umidi.

La lisciviazione deve essere eseguita a norma dei processi metodici, valendosi delle acque di ultimo esaurimento per incominciarla sul legno vergine; e devesi curare che il liquido adoperato sia nella quantità minore possibile. In certe officine si scalda l'acqua a 60°; in altre 100°; in altre ancora oltre i 100°, entro estrattori di forte resistenza.

Come strumento estrattore per le alte temperature diamo la figura del seguente (fig. 222) che è de' più usuali.

Fig. 222.



C è una caldaia di rame sostenuta da colonne di ghisa D D, e che si può girare intorno ad un asse immaginario *a a*.

b è un foro ad uomo, chiuso ermeticamente colla

Digitized by Google

vite di pressione *c*; ed *e* sono due anelli per togliere con maggiore agevolezza il coperchio *b*.

f è doppio fondo di rame, pertugiato, su cui è fisso un setaccio circolare di filo di ottone di maglia stretta.

K è un serpentino foracchiato, il quale comunica col generatore del vapore per mezzo del condotto *l*. *p* è un condotto che passa sotto il doppio fondo *f*, e comunica con altri tre condotti, forniti di chiavette *m*, *n* ed *a*, l'ultimo dei quali non visibile nella figura, ed è collocato avanti di *n* nel piano della figura stessa. È loro ufficio, per *m* di condurre l'acqua pura; per *n* ed *a* di far dare sfogo alla decozione quando è spinta in alto per mezzo della pressione.

q è una chiave per l'uscita della posatura.

Il legno polverizzato è introdotto pel foro ad uomo, e poi si chiude col coperchio *b*, avvitandolo forte. Si intromette l'acqua per *m*, poi si chiude la chiave, tenendo chiuse anche le chiavi di *n* ed *a*. L'acqua sale per mezzo del doppio fondo pertugiato e pel setaccio di fili di ottone e invade il legno. S'introduce il vapore sopraccaldo aprendo la chiave *l*, e si porta la temperatura della decozione al grado opportuno. Quando il legno sia esausto, si aprono *n* ed *a*, si chiude *l*, e il vapore compresso nel recipiente fa zampillare il liquido per i due tubi di sfogo.

Volendosi poi evaporare economicamente la decozione, si fa uso del seguente apparecchio. Si ha un recipiente di forma semicilindrica, posto orizzontalmente, entro cui girano di continuo due cilindri vuoti e concentrici, fatti in guisa che tra l'uno e l'altro rimane un intraspazio anulare e chiuso, fissato sopra un albero orizzontale, e nel quale circola aria calda derivante da vapore condensato, oppure una corrente di vapore d'acqua.

Questo congegno è di diametro un po' minore del recipiente semicilindrico, ma nel muovere lambe a breve distanza la superficie interna del recipiente. Per tale maniera il liquido rimane continuamente disteso sullo spazio anulare scaldato come si disse, ed agevola l'evaporazione, che si compie con rapidità.

È un modo di operare che torna nocevole pel contatto continuo dell'aria, per la temperatura troppo elevata a cui si opera; oltre a ciò, non concede di condensare il decotto oltre un grado areometrico che rimane tra 20 e 25°.

Si raggiunge meglio l'intento evaporando nel vuoto, ed in tal caso l'operazione si divide in due parti: nella prima cioè si usa un apparecchio di doppio effetto non diverso da quelli che si adoprano per la concentrazione degli sciloppi (*vedi* ZUCCHERO), tranne che ha una capacità maggiore; nella seconda, seguitando collo stesso apparecchio, la concentrazione procederebbe con lentezza maggiore. Quando l'estratto raggiunse la densità di 18° B., si spinge la concentrazione valendosi del vapore direttamente e colla minore pressione possibile. Al quale effetto Varillat immaginò di mettere in moto l'estratto mezzo addensato, valendosi di un rastrello di legno, mobile nell'interno dell'apparecchio, e sopra una lastra di bronzo che al di sotto è scaldata dal bagno maria, evitando così di portare la temperatura dai 140 ai 150°. Però fu osservato dai pratici che, quantunque il prodotto sia di buona qualità, nondimeno nell'usarlo avvengono tali inconvenienti, che fu smesso da molti fabbricanti.

La estrazione della materia colorante dai legni rossi, come Santa Marta e Lima; dai legni gialli, come il Tuspan, il Cuba, si eseguisce come quella pel campece; ma se ne ritrae meno di prodotto, cioè dal 12 al 12,5 per 100.

Circa al quercitrone, arrivando ai fabbricanti in polvere fina, occorre una lisciviazione più difficile; fa d'uopo bollirlo a lungo e feltrare il decotto.

Le materie coloranti dei legni tintorii sono miste con varii composti salini, con glucosidi e materie azotate; converrebbe separarnele per averle più pure e di costo minore nei trasporti e di uso più agevole.

Si tentò anche di trarre qualche partito utile dal residuo liquido che ne rimane. In Inghilterra si tentò di distillarlo e di ricavarne acido piroligneico.

ESTRATTO DI CARNE (*farm.*). — In questi ultimi tempi prese voga l'estratto di carne. A norma delle indicazioni date da Liebig, si prepara con

500 parti di carne di bue digrassata e tagliuzzata,
500 » di acqua con sale

che si scalda lentamente a bollitura, si schiuma, e poi si spreme e si pone a svaporare a 100° ed anche a temperatura più bassa.

Si ottiene un estratto bruno, molle e di odore gradevole di arrostito, 15 gr. del quale bastano per un mezzo litro d'acqua. 1000 gr. di carne di bue forniscono 6 per 100 di materie estrattive secche, 1000 di vitello ne danno 5,76 per 100, bollendo per cinque ore la carne.

Conserva di carne cruda.

Filetto di bue	100 gr.

Si toglie l'aponeurosi e il grasso, si sminuzza, si pesta, si aggiunge

Zucchero polverizzato	20 gr.
Cloruro di sodio	1,00
» di potassio	0,50
Pepe non polverizzato	0,20

Gelatina di carne.

Muscoli di bue, ecc.	500 gr.
Acqua	1000
Sale marino	3
Cloruro di potassio	1
Carote, navoni, porri, di ciascuno .	30

by Google

Si fa bollire a fuoco lento fino a metà, si fredda, si feltra. Vi si scioglie a blando calore

Gelatina comune	50 gr.

Sciloppo di muscoli.

Muscoli di vitello	100 gr.
Acqua	500
Acido cloridrico	0,50
Cloruro di sodio	0,50
Cloruro di potassio	0,50

Si mesce, si agita, si macera per 12 ore, si decanta, si scalda da 30 a 40° e vi si scioglie

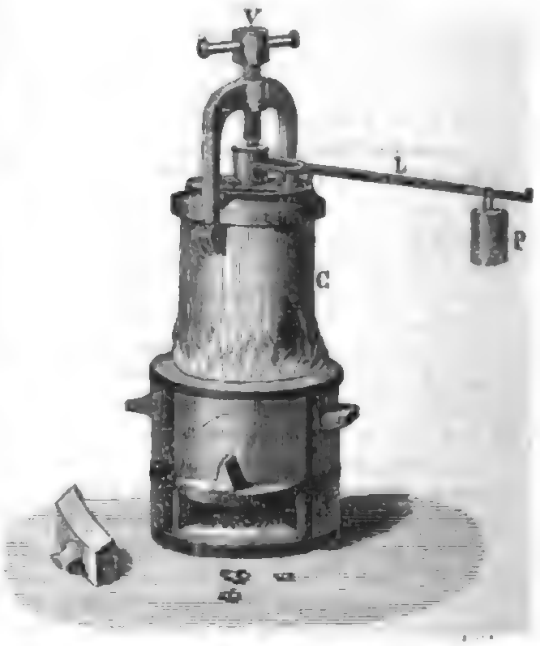
Zucchero	1000

L'estratto genuino di carne di Liebig è solubile per $^4/_5$ nell'alcole, mentre quando fu falsificato non lascia sciogliere che 5 a 6 per 100 (*vedi* ALIMENTI [CONSERVAZIONE DEGLI]).

ESTRATTORI (*chim. tecn.*). — Apparecchi i quali servono in particolare all'esaurimento delle parti utili solubili che sussistono in certe materie. Ve ne ha di costrutti per l'alta pressione ed altri per la pressione ordinaria; in quelli della prima maniera il solvente è portato ad un grado di calore che va al di sopra del suo punto normale di ebollizione, mentre in quelli della seconda il punto di ebollizione si mantiene al grado che corrisponde alla pressione ordinaria dell'atmosfera.

Estrattori ad alta pressione. — Il primo estrattore ad alta pressione è la *pentola papiniana*, la quale fu inventata da Papin nel sec. XVII (fig. 223). Si compone di un cilindro di bronzo o di rame stagnato C che si chiude con un coperchio fornito di una valvola S di sicurezza e che vi si tiene fermo col mezzo di una vite di pressione V. L'orifizio S, che fa da valvola, è turato con un dischetto di cartone, e su di esso posa il braccio di leva mobile L portante un peso P, il quale, a seconda che si allontana o si avvicina verso la pentola, produce uno sforzo maggiore o minore sul braccio di leva e quindi impedisce con più o meno forza lo sfogo del vapore interno. È manifesto che l'acqua contenuta nella caldaia non può entrare in ebollizione se non allorquando il vapore scaturisca liberamente, cioè allorquando abbia acquistato una tale tensione da vincere la pressione che fa la leva otturatrice sul dischetto di cartone apposto all'orifizio S. Frattanto il vapore rimanendo chiuso non può sfogare, ma porta via calore, e la temperatura dell'acqua va crescendo gradatamente al di sopra di 100°, con ciò acquistando una forza solvente che non possiede quando bolle alla temperatura normale. A pag. 152 del vol. 1° si ha la tavola che dà le corrispondenze fra i gradi di scaldamento dell'acqua e la tensione in atmosfere che acquista il suo vapore; tensione che può diventare considerevolissima se la pressione della leva è pure considerevole, tanto che nella costruzione della pentola papiniana occorre che si tenga conto dello sforzo che deve esercitarvi il vapore per uscirne quando la pressione è portata al massimo, affinchè la robustezza del recipiente sia tale da potervi resistere con sicurezza. Qualora tale robustezza non fosse proporzionata alla tensione interna ed anzi non la superasse entro certi limiti, si potrebbe avere pericolo di scoppio, il quale sarebbe gravissimo non solo all'operatore, ma ben anche all'edifizio entro cui si opera.

Fig. 223.



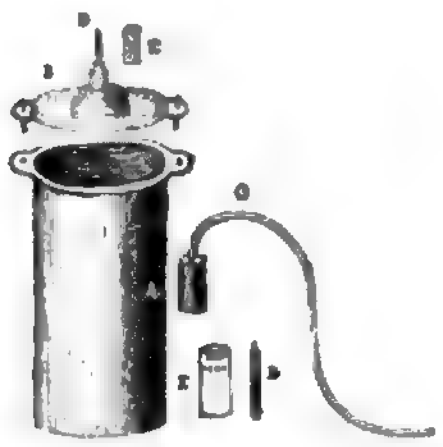
Nella pentola papiniana gli ossi rimangono disfatti e spappolati, la sostanza legnosa si ammollisce, l'amido si trasforma in destrina ed anche in glucoso, e si ottengono altri effetti notevoli derivanti dall'azione concorrente della temperatura elevata e dell'acqua presente.

Chevreul modificò alquanto la pentola papiniana per uso delle arti, ed in ispecie per l'estrazione delle materie tintorie dai legni duri, e con tale disposizione da poter condensare il vapore di mano in mano che esce dall'apparecchio. Il digestore di Chevreul è rappresentato dalla figura 224. Si compone di una caldaia cilindrica di rame A, a cui si sovrappone un coperchio B dello stesso metallo, che ha due orecchie corrispondenti ad altre due dell'orlo della caldaia, le quali si chiudono a rincontro col mezzo di viti. Il coperchio ha nell'alto un'apertura conica C nella quale si introduce un otturatore ugualmente conico D, sovrapposto ad una verghetta intorno a cui s'aggira un filo metallico avvolto a spirale. Si ha

Digitized by Google

inoltre un piccolo coperchio E con pertugio al dissopra, per cui entra l'estremo della verghetta, e con forellini laterali d'onde sfoga il vapore. Tale coperchietto si innesta sul maggiore B col mezzo di un passo di vite, di modo che la spirale preme da un lato contro la parete esterna del turacciolo D e dall'altro lato contro la parete interna E. Vi è eziandio

Fig. 224.



un terzo coperchio O che si sovrappone al secondo E e che porta una canna ricurva, capace di essere posta in comunicazione con un condensatore.

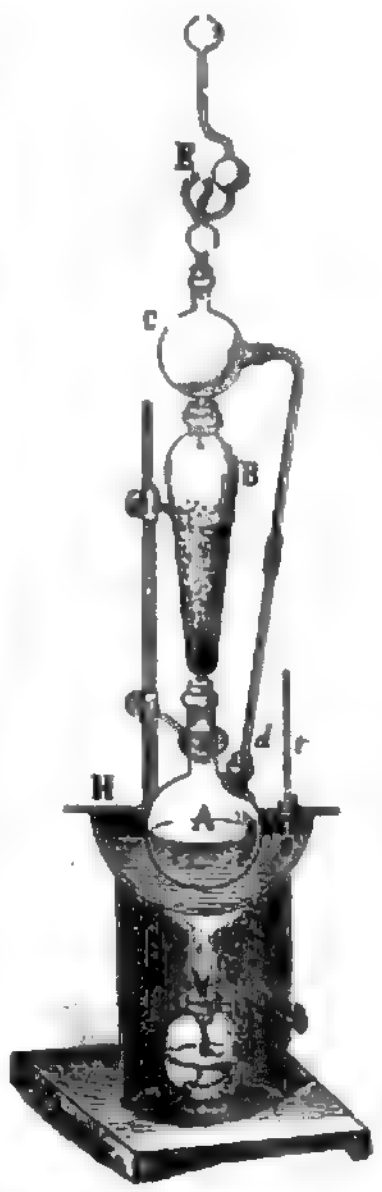
Allorquando la tensione del vapore che si ingenera nella caldaia acquistò la forza sufficiente per vincere la resistenza della spirale che tiene saldo il turacciolo sull'apertura conica, il turacciolo si solleva, il vapore passa entro il secondo coperchio, d'onde sfugge per i forellini laterali, di là procede nel terzo coperchio O, d'onde sprigionandosi per la canna ricurva è condotto nel condensatore.

Quanto più la spirale è resistente, tanto più è notevole lo sforzo necessario per sollevare il turacciolo conico, e per conseguenza tanto maggiore è la temperatura del liquido contenuto nella caldaia, la quale deve essere costrutta di tale robustezza da resistere alla tensione che il vapore va acquistando nell'interno. Qualora si temesse che il contatto del rame tornasse nocivo alle sostanze postevi in digestione, perchè il metallo ne rimanesse intaccato, si dovrebbe o stagnare o inargentare l'interno, ciò facendo anche per le altre parti dell'apparecchio in cui il vapore venisse in contatto e possedesse azione corrosiva.

Estrattori a pressione ordinaria. — Questi apparecchi sono talmente costrutti, che il vapore del liquido con cui si opera la soluzione delle materie utili ricondensandosi ricade nel recipiente entro cui si opera la digestione, evitando per tal modo parecchi inconvenienti, tra cui la dissipazione del liquido stesso quando è costoso, e il facile ingresso dell'aria, la quale di frequente produce qualche alterazione sopra taluno dei principii che si devono sciogliere.

Il primo estrattore di tale maniera fu reso pubblico da Payen (fig. 225), e consta di un pallone A, a cui è sovrapposta un'allunga B, terminata nel fondo in cannello con punta affilata, che discende fino alla metà del pallone. Al dissopra dell'allunga, nel collo di essa è innestato con sovero od a smeriglio un altro pallone C a tre tubulature,

Fig. 225.

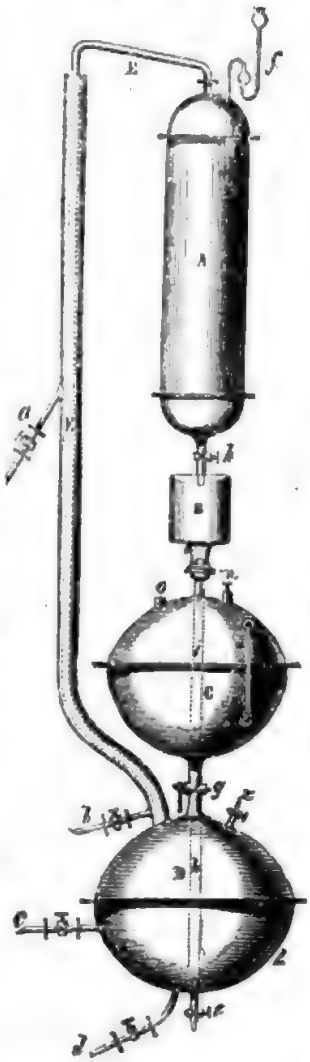


che porta nella tubulatura che guarda l'alto uno speciale tubo di sicurezza E. I due palloni AC comunicano fra di loro col mezzo di un cannello laterale *d*, di guisa che il vapore che s'inalza dal pallone A possa avere sfogo direttamente nell'altro C, ove si condensa. Quando se ne fa uso per l'estrazione o di alcole o di etere o di altro liquido molto volatile, si colloca nel fondo dell'allunga un piccolo stoppaccio di cotone cardato, poi si empie fino a due terzi colla sostanza in polvere da esaurire, vi si versa il liquido esaurente, finchè ne sia disceso tanto in A da empierlo per metà, si sovrappongono all'allunga gli altri pezzi e si opera in bagno maria H in cui sta immerso un termometro *t* per conoscere la temperatura del bagno. Il bacino H dev'essere coperto da una lastra che si apre in due parti, e che quando è chiusa ha un foro a disco, tanto che abbracci il pallone A nel punto in cui emerge. Durante la bollitura il vapore passando per *d*, ivi si condensa in parte e ricade, e d'altra parte si condensa nel pallone C che può essere refrigerato con carta bagnata: l'aria che si dilata in principio esce pel tubo di sicurezza E, e similmente quella tenue porzione di vapore che non fosse condensato. Il tubo di sicurezza è fatto in guisa che si può aggiungere nuovo liquido quando occorra, postochè la distillazione dovesse continuare lungamente. Ma prima che il Payen immaginasse il proprio estrattore, un chimico italiano, il Kramer di Milano, n'aveva concepito uno somigliante sullo stesso principio, e già da tre anni era in uso nella fabbrica dei prodotti chimici di Perelli e Paradisi. Per un sentimento di delicatezza verso il Perelli, non avea creduto di renderlo pubblico colle stampe.

Digitized by Google

L'apparecchio è per le operazioni in piccolo ed a lavoro intermittente od in grande. Si compone (fig. 226) di un cilindro di rame A, entro cui si introduce la sostanza da esaurire. Si innesta per la canna inferiore in un recipiente B che contiene una materia feltrante, affinchè il liquido che cade dal cilindro A giunga limpido nel serbatoio C, a cui è aggiunto un cannello di vetro *mm*, d'onde si vede l'altezza a cui arriva il liquido contenutovi. Il detto serbatoio porta due piccole valvole, una *o* esterna, l'altra *n* interna. È sovrapposto ad una caldaia D a doppio fondo, in cui si concentra l'estratto alcolico che discende da C quando è aperta la chiave *g*. Lo scaldamento si fa per mezzo del vapore, fornito da un generatore comunicante col tubo *c*, e per l'uscita dell' acqua condensata si ha l'altro tubo a chiave *d*, come pure si ha nel fondo della caldaia il tubo a chiave *e* per l'uscita della materia estrattiva.

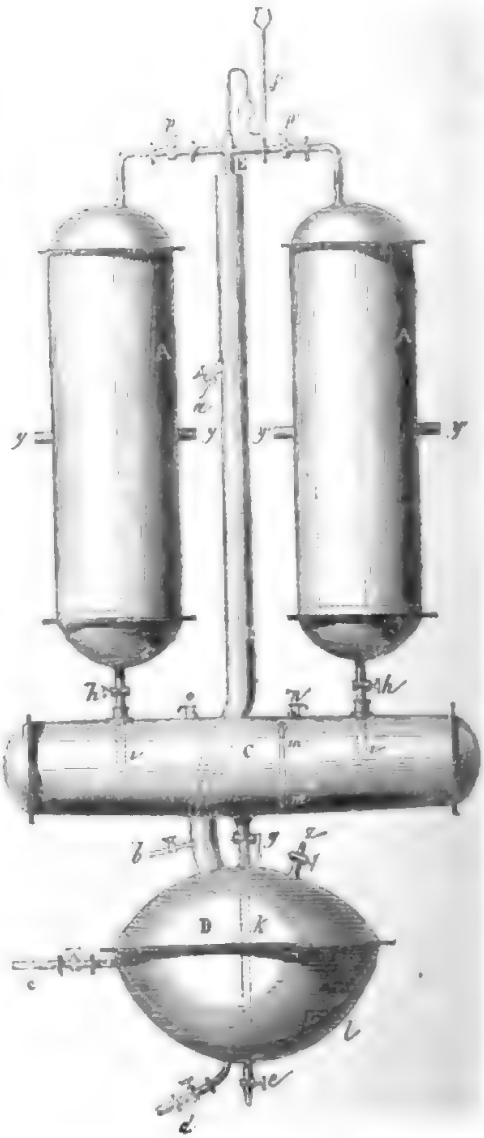
Fig. 226.



Il vapore che s'inalza dalla caldaia mentovata passa nel condotto EE comunicante colla parte superiore del cilindro A, ed affinchè non si condensi lungo il cammino, importando che entri tutto nel cilindro, il condotto E è contenuto in una canna di diametro maggiore, nella quale si inietta vapor d'acqua pel tubo *a*; l'acqua condensata nell'intraspazio esce per l'altra canna *b*. Il cilindro A porta un tubo di sicurezza *f*, e la caldaia D una chiavetta *z* verso l'alto, acciocchè aprendola l'aria si possa introdurre allorchè si vuol far uscire l'estratto alcolico.

Quando poi l'apparecchio debba servire per qualche operazione in grande e di lavoro continuo, in allora ha la disposizione dimostrata dalla fig. 227. AA sono due grandi cilindri con doppio fondo in *xx*

Fig. 227.



per contenervi la materia feltrante, che suole essere sabbia quarzosa e lavata, su cui si stratifica la sostanza polverizzata da esaurire. Sono talmente collocati, da poterli muovere e girare intorno agli assi *yy*, *y'y'*, all'oggetto di agevolare l'operazione quando occorra di vuotarli. Sono uniti al serbatoio C con chiavarde,

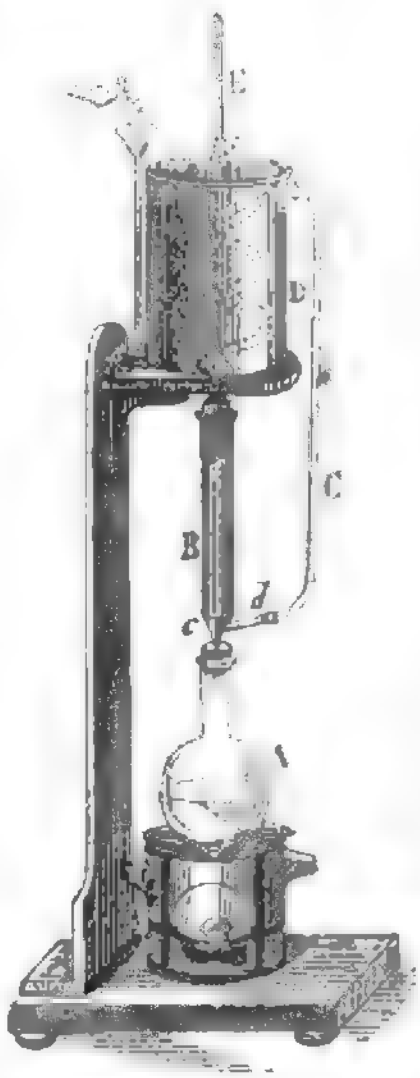
Digitized by Google

di guisa che, quando sia tolto il capitello o coperchio, torni agevole di smoverli e dimenarli, inalzandoli per qualche centimetro col mezzo di una disposizione opportuna col sostegno degli assi *yy*, *y'y'*. Quando è esaurita la sostanza di un cilindro, si chiudono le chiavi di comunicazione da quel lato e si aprono quelle dell'altro cilindro in cui è materia nuova, e mentre l'operazione continua nel secondo, si svuota il precedente dal residuo della soluzione, ripigliando in appresso quando l'esaurimento è a termine nell'altro.

Parecchie modificazioni agli estrattori descritti furono fatte posteriormente.

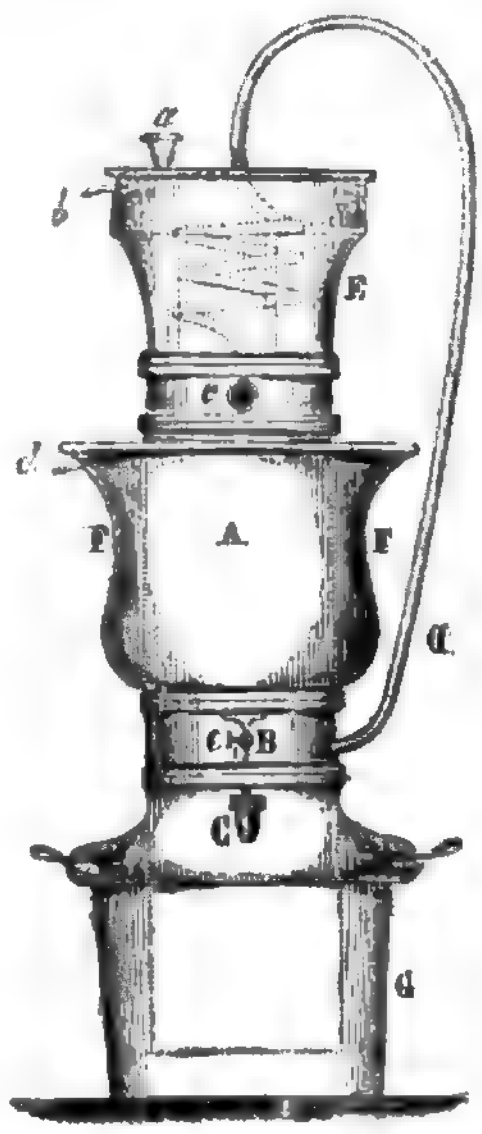
L'estrattore di Kopp (fig. 228) è più semplice e più maneggevole del digestore di Payen. È formato di cinque pezzi separati che si possono smontare o riunire all'occorrenza. A è un pallone non tubulato, a cui è sovrapposto un cilindro di latta B sul cui fondo si appone un disco pure di latta e foracchiato minutamente. Il cilindro comunica con un serpentino di piombo SS refrigerato di continuo da un afflusso di acqua che si muta senza interruzione. La parte bassa e conica del cilindro B comunica colla parte superiore del serpentino mediante un tubo di piombo *d*C, pel quale il vapore che s'inalza da A entra nel serpentino ed ivi si condensa. Il serpentino poi è innestato in *c* col mezzo di sovero nella parte superiore del cilindro, e il sovero porta un lungo cannellino di vetro E che fa da sfogatoio per l'aria dilatata, e dà modo ancora di conoscere se tutto il vapore si vada condensando. Per la maniera di caricare l'apparecchio, le cautele necessarie e la condotta dell'operazione, rimandiamo il lettore al vol. II di quest'Opera, pag. 115, ove troverà quanto gli possa occorrere in proposito.

Fig. 228.



Dorvault modificò il digestore di Payen per gli usi farmaceutici, facendolo costruire di proporzioni assai maggiori e tutto di metallo. La fig. 229 lo rappresenta fedelmente. A è un cilindro di rame stagnato in cui si stratifica la materia polverizzata che dev'essere esaurita; B è un bagno maria nel quale si versa il liquido che deve operare l'esaurimento, e C è la cucurbita; G è la caldaia in cui si tiene il liquido scaldato; E un serpentino colla propria tinozza ed in cui si condensano i vapori che si inalzano dal bagno maria B e passano per la canna conduttrice D; FF è un recipiente che contiene il cilindro A e fa l'ufficio di refrigerante per esso nelle operazioni che durano lungo tempo; *a* è un imbuto pel quale cade l'acqua fredda nella tinozza, e *b* è il trabocco d'onde scaturisce l'acqua calda; *c* è una doppia lunetta che dà modo di osservare come proceda l'operazione; *d* è un trabocco per l'uscita dell'acqua calda dal recipiente refrigerante FF; *e* è un tubo a chiavetta posto al dissotto del cilindro di lisciviazione, d'onde il liquido ricade nel bagno maria dopo avere attraversata la sostanza contenuta in A. Quando l'estratto fu condensato a sufficienza, in allora si fa discendere nella cucurbita C.

Fig. 229.



Allorchè l'esaurimento si opera col mezzo dell'alcole, la temperatura del bagno maria bollente basta per la distillazione; qualora si proceda coll'etere, l'acqua del bagno maria si scalda fino a 40°; se poi l'acqua fosse il liquido estrattore, la temperatura del bagno maria bollente non basterebbe, e si dovrebbe ricorrere al seguente artificio. Si sostituisce all'ac-

Digitized by Google

qua semplice del bagno una soluzione di sale màrino fatta con 60 parti di sale e 100 parti di acqua, perchè, mantenendosi in ebollizione a 108°, fa sì che l'acqua che deve operare l'estrazione sia al grado voluto per la sua distillazione continua.

L'apparecchio estrattore di Schwaerzler somiglia moltissimo alla macchinetta con cui si suole fare il caffè per lisciviazione, e che fu descritta e raffigurata in quest'Opera nel vol. III, pag. 483.

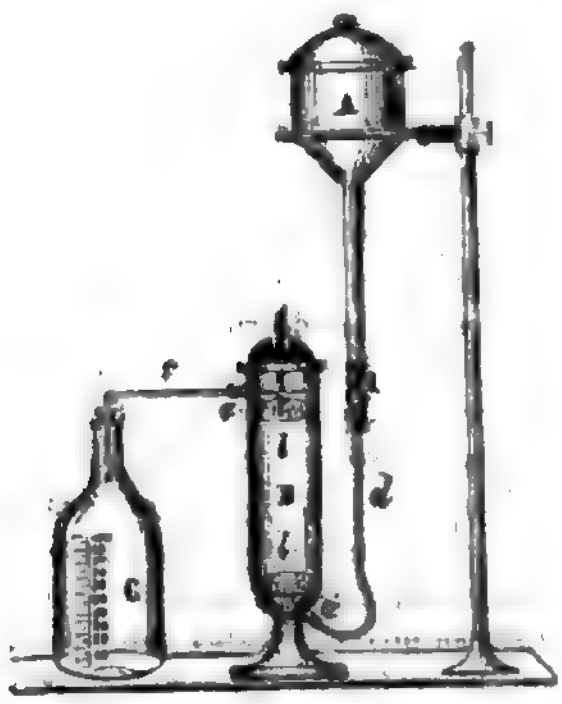
L'estrattore di Beriot porta al dissotto del cilindro in cui si compie l'esaurimento un recipiente con tromba aspirante per operare parzialmente il vuoto e costringere per tal maniera il liquido carico dei principii disciolti a discendere nel recipiente sottoposto. Il Beriot lo adattò in modo particolare per esaurire i semi oleiferi dell'olio fisso contenuto; ma si può anche usare per altri esaurimenti, mutando il liquido e la materia da esaurire e costruendolo in proporzioni maggiori. Noi non lo descriviamo in questo luogo, perchè ne fu dato il disegno e fu indicato il processo operativo in ELAIOMETRO (*vedi*).

Altri estrattori per l'esaurimento delle piante tintorie e di uso industriale furono già descritti nel vol. IV a pag. 770 e 771, per cui rimandiamo a quel luogo il lettore.

Finalmente descriveremo l'estrattore *per assensum* di Bailly, il digestore di Fleury e l'apparecchio di Ortlieb.

Il primo giova per lo spostamento agevole dell'alcole e dell'etere dalla sostanza che si esaurisce, valendosi dell'acqua come liquido spostante e senza che avvenga troppa mescolanza dei due liquidi. È formato di un bicchiere cilindrico a piede B (fig. 230) con tubulatura al basso *a* e chiuso in alto da un coper-

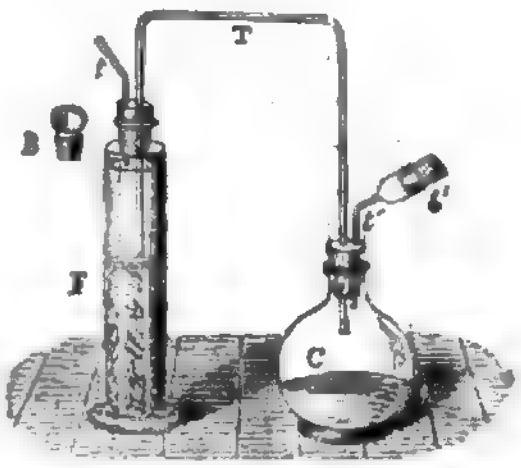
Fig. 230.



chio a perfetta tenuta. Nel fondo del recipiente cilindrico, al dissopra della tubulatura è collocato un diaframma foracchiato *b*, su cui giace la sostanza da esaurire, sulla quale si colloca al dissopra un altro disco foracchiato che è tenuto fermo da un'asticciuola che discende dal coperchio. Fra il coperchio e il disco superiore, il recipiente cilindrico porta una seconda tubulatura in cui si innesta una canna piegata a gomito *c*, da cui trabocca il liquido che si raccoglie in una bottiglia graduata C. Vi ha un serbatoio pieno d'acqua A, dal quale si fa discendere l'acqua spostante aprendo la chiavetta sottoposta. Posta la sostanza da esaurire nel recipiente B, vi si sopraversa il solvente e vi si lascia pel tempo occorrente all'esaurimento. In appresso si apre la chiavetta del serbatoio A, e l'acqua nel discenderne spinge in alto il solvente che imbeve la sostanza, lo fa scaturire dal disco superiore, d'onde trabocca nella boccia graduata. Tenendo d'occhio l'altezza a cui il solvente si inalza nella boccia, e sapendo già quanto ne fu versato sulla sostanza, si chiude il serbatoio dell'acqua al punto in cui si vede che fu espulso per intero.

Il secondo, cioè il digestore di Fleury, quale è rappresentato dalla fig 231, si compone di una bottiglia cilindrica F, alta e stretta, il collo della quale

Fig. 231.



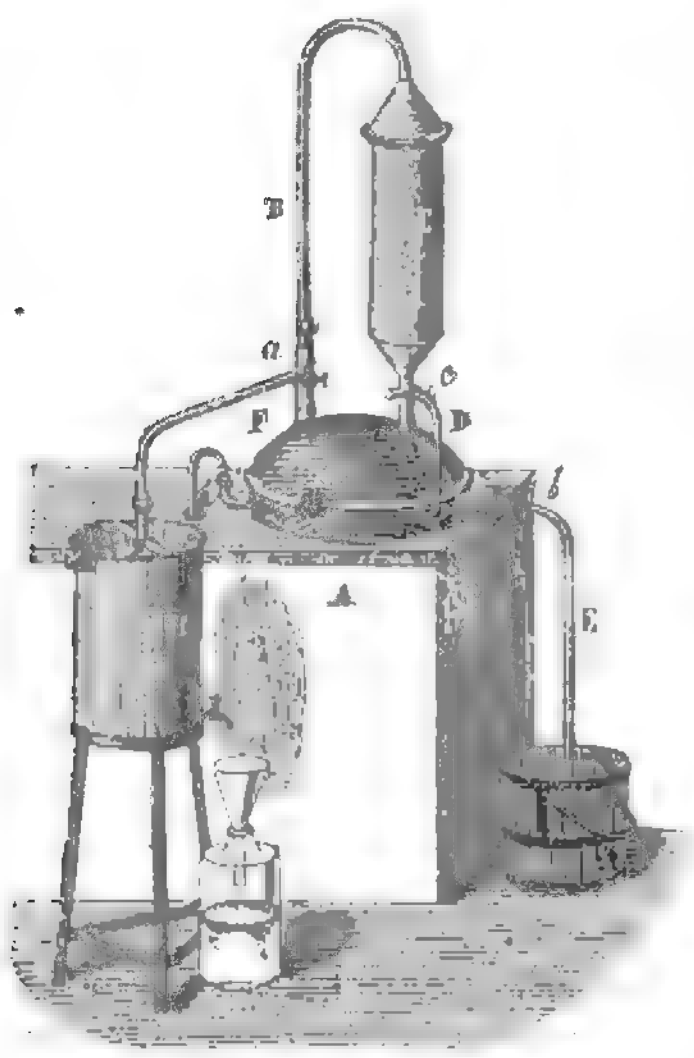
si può chiudere con turacciolo a smeriglio B. Vi s'introduce la sostanza da esaurire, vi si versa il liquido, si tura e si dibatte più volte. Trascorso un tempo bastevole per la digestione, si toglie il turacciolo e si acconcia un tappo a due fori, in uno dei quali è innestato un cannellino capillare *t* che scende appena al dissotto del tappo, mentre per l'altro foro entra un cannello T a doppia piegatura, il cui braccio minore passa nel liquido in F ed arriva fino quasi al limite della sostanza digerita, mentre il braccio maggiore s'introduce fino ad una data profondità nel pallone C. Questo è poi turato da un tappo a due fori, il secondo dei quali porta una cannellino capillare *t'*, saldato ad un pezzo di canna larga, che può chiudersi con tappo *b'*.

Soffiando pel cannellino *t*, il liquido s'inalza nel tubo T, che fa l'ufficio di sifone, e scola nel pallone.

Scolato che sia, si chiude col tappo *b'* la canna *t'* e si scalda il pallone. Il liquido distilla e si concentra nella boccia cilindrica F, che si tiene immersa in bagno di acqua fredda. Si smonta l'apparecchio; si richiude la boccia col turacciolo smerigliato H; si agita e si rinnova il trapasso del liquido nel pallone C, e la distillazione, replicando più volte, finchè l'esaurimento sia compiuto. Siccome poi il liquido potrebbe essere alquanto torbido, acciò passi limpido nel pallone, si darà una stretta a due centimetri di distanza dall'estremo al braccio minore della canna T, e sotto lo stringimento si collocherà un po' di cotone cardato, che fungerà l'ufficio di feltro.

L'apparecchio di Ortlieb (fig. 232) si compone come segue: A caldaia di distillazione, in cui è il liquido

Fig. 232.



estrattore. È doppia, cioè vi è caldaia interna ed una esterna, e l'intraspazio è scaldato dal vapore che deriva da un generatore ed entra per F; oppure vi si tiene acqua, il cui vapore sfoga per F e si condensa in un refrigerante sottoposto.

C è il recipiente di estrazione contenente la materia da esaurire.

H tubo di comunicazione fra la caldaia e la parte superiore dell'estrattore.

Quando si opera per distillazione interna e continua le chiavi *a b* sono girate in modo che la chiave *a* chiude la comunicazione tra F e B, e la chiave *b* chiude quella tra H ed E. Il vapore sale tra *a* B, scende in C, e vi si condensa, cadendo condensato in A per un foro ch'è nell'estremo inferiore di C.

Se vuolsi distillare senza condensazione interna, si gira la chiave *c* che fa in guisa onde A non comunica con C che per via del tubo laterale D, mentre si gira anche *a* acciò il vapore che attraversò il cilindro di estrazione passa nel serpentino sottoposto H.

Per estrarre il liquido condensato nella caldaia si chiudono *a* e si apre *b*. Il vapore non può uscire per i tubi di sfogo; frattanto si concentra al di sopra del liquido, vi preme sopra, e spinge il liquido ad uscire per E, essendo che questo tubo si protrae col braccio interno (non visto nella figura) fino al fondo della caldaia.

ETALE (*chim. gen.*). *Vedi* CETILICO ALCOLE.

ETALICO ACIDO (*chim. gen.*). *Vedi* PALMITICO ACIDO.

ETERE (*chim. tecn. e farm.*). — L'etere solforico od etere vinico serve per diverse preparazioni farmaceutiche e per varie operazioni industriali, di modo che si ottiene con processi adatti nei laboratorii delle officine farmaceutiche o delle fabbriche dei preparati chimici, valendosi di apparecchi appositi, disposti diversamente, secondochè si voglia avere od in quantità non cospicua od in proporzioni considerevoli.

Polidoro Boulay studiò accuratamente il modo di operare e ne diede un'esatta descrizione; il qual modo è seguito anche al presente nella parte generale, con quelle lievi modificazioni che tornano opportune secondo che si procede in piccolo od in grande.

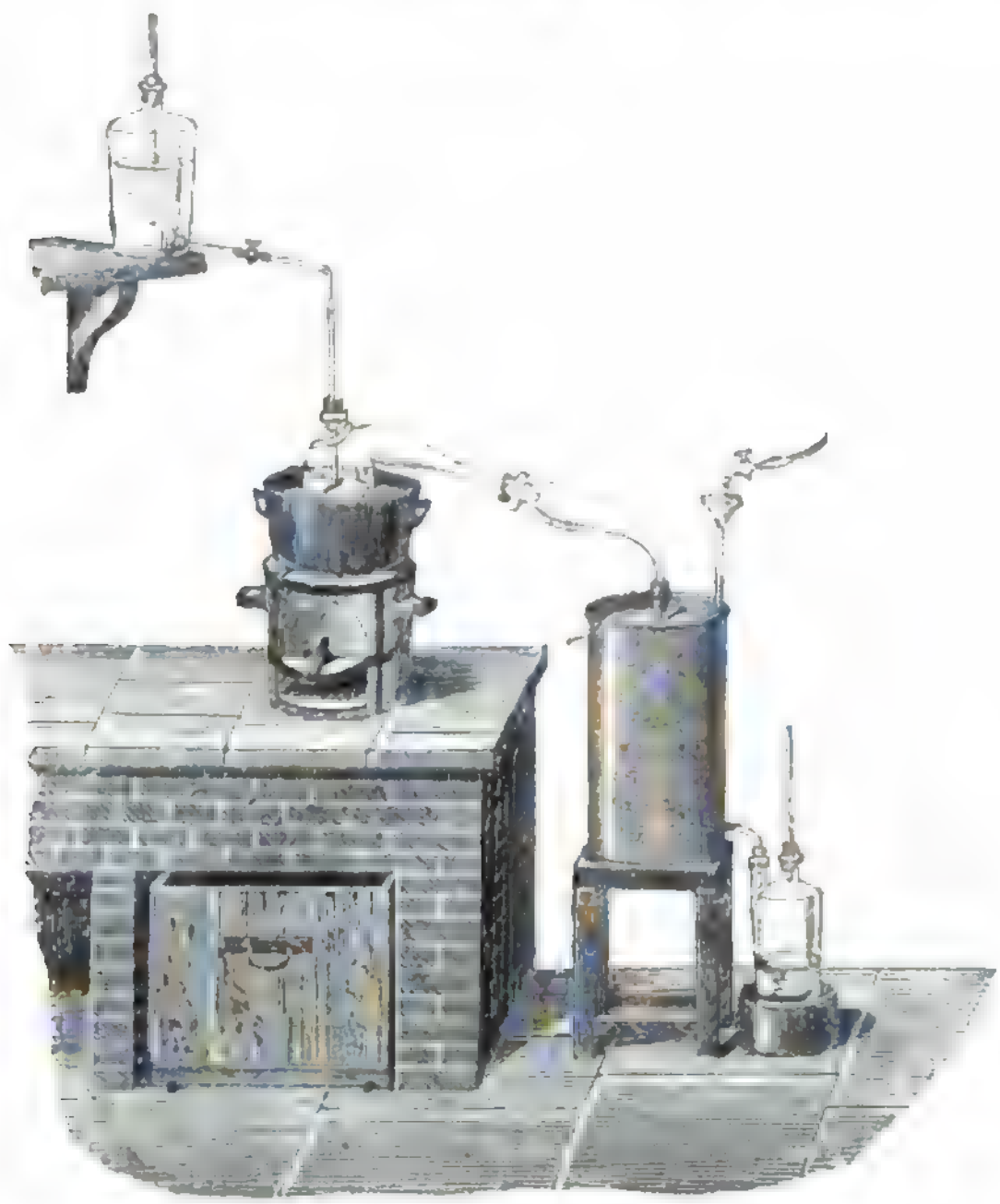
In bagno di sabbia deve aversi una storta tubulata (fig. 233), piuttosto ampia, il collo della quale si introduce col mezzo di turacciolo accuratamente collocato in un'allunga di vetro che si congiunge con un serpentino di stagno, posto in tinozza cilindrica di metallo, entro cui si rinnova di continuo una corrente di acqua fredda. Il serpentino nell'uscire dalla tinozza si piega ad angolo e mette capo in una boccia a due gole, in cui si raccoglie il prodotto condensato. Essendo l'etere molto volatile, il serpentino si unisce alla boccia col mezzo di sovero pertugiato, mentre la gola di mezzo è chiusa da altro sovero che porta un cannellino di vetro per l'uscita dell'aria. Nella tubulatura della storta è infisso, mediante sovero, un cannello piegato a gomito che col braccio maggiore affilato nell'estremo pesca nel liquido, mentre col minore si unisce a chiavetta ad una boccia tubulata al basso, che fa l'ufficio di recipiente caricatore.

Devesi aver preparato in precedenza una mescolanza di 100 parti di acido solforico concentrato e 70 di alcole a 92°; mescolanza che deve essere stata preparata in precedenza entro terrina, versando l'acido sull'alcole e non l'alcole sull'acido, perchè, qualora l'acido abbondasse, una parte dell'alcole reste-

Digitized by Google

rebbe incarbonita, anzi curando che nel fare il miscuglio la temperatura non si elevi al di là di 50°. La storta deve avere tale capacità da rimanerne piena a mezzo e non di più. Giova che la storta porti un termometro per osservare la temperatura a cui la mescolanza va scaldando. Si fa fuoco, e l'operatore deve avvertire che il termometro rimanga tra 130 e 140°, acciò l'eterificazione succeda regolarmente. La boccia di carico contiene dell'alcole a 95°, ed allorquando il liquido comincia a bollire dichiaratamente

Figura 233.



si apre la chiavetta d'onde l'alcole discende, regolandone lo scolo in guisa che l'ebollizione continui al medesimo grado o quasi. Usando tali cautele, la concentrazione della mescolanza non muta, e non si può temere che la materia incarbonisca e che distilli, in cambio dell'etere, un misto di acido solforoso e di idrogeno carburato.

Schottmann modificò l'apparecchio descritto frapponendo tra la storta e il serpentino un pallone a due colli, affinchè la condensazione dell'etere ivi incominci, onde quando passa nel serpentino più facilmente perda lo stato vaporoso. La quantità dell'alcole che si eterifica aggiungendolo per mezzo del caricatore, quando la teoria corrispondesse perfettamente alla pratica, dovrebbe essere illimitata, ma in effetto non si può aggiungere di alcole che da 12 a 15 volte il peso della mescolanza che fu versata nella storta.

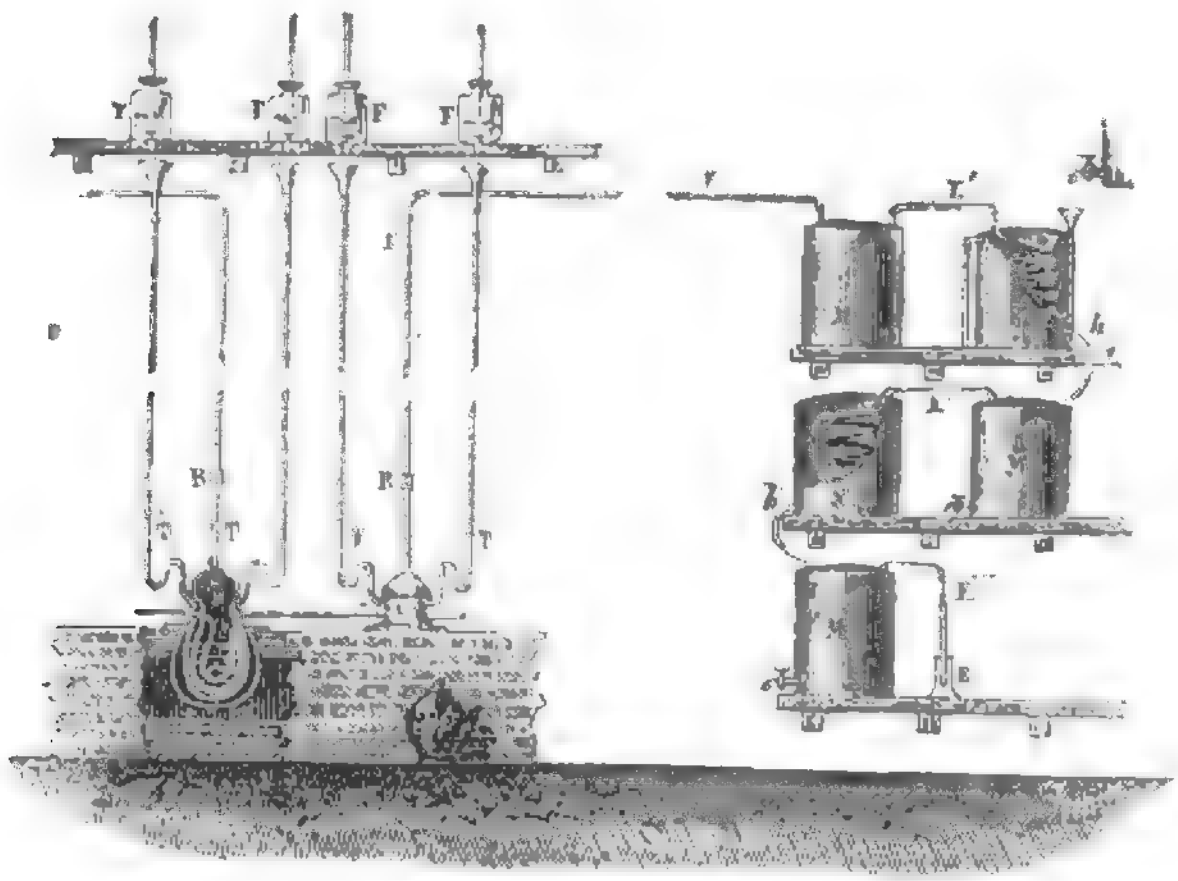
Nei laboratorii industriali la fabbricazione dell'etere procede secondo i principii a cui or ora accennammo, tranne che gli apparecchi sono alquanto modificati e ordinati in maniera da prepararne delle quantità considerevoli. Si ha un fornello in muratura (fig. 234) entro cui sono impiantate due ampie caldaie di ghisa della capacità di 70 a 100 litri, ciascuna delle quali contiene un recipiente di piombo EE, costrutto a forma di pera e che ne emerge per la parte superiore a capitello. Tale recipiente è tutto chiuso accuratamente e porta in alto a saldatura un tubo verticale di piombo RK, il quale in R può essere separato mediante un manicotto R che congiunge il pezzo superiore K coll'inferiore congiunto al capitello, e ciò allo scopo di nettare il secondo allorquando talvolta vi si forma del solfato di piombo. Il tubo si prolunga per un'altezza di circa 3 m., indi si piega ad angolo retto per unirsi all'apparecchio di condensazione. A

Digitized by Google

destra e a sinistra dei recipienti E s'inalzano due tubi TT' similmente di piombo e di diametro minore di RK i quali hanno due curve a sifone, entrano nell'alambicco, al cui fondo s'avvolgono a modo di serpentino, appoggiandosi contro la parete interna e pertugiati nella parte che gira nel fondo da forellini di 5 mm. di diametro; esternamente s'inalzano fino al dissopra dei tubi di mezzo KK, terminan lo ad imbuto pure di piombo, per cui discende l'alcole che ricevono dai serbatoi superiori FF, e la cui discesa è regolata col mezzo di chiavette. Finalmente presso la superficie del fornello dai recipienti E s'inalzano tubi che sono annessi ad un generatore che fornisce vapore sopraccaldo, il quale, circolando ne' medesimi, inalza la temperatura della mescolanza fino al termine conveniente perchè la reazione abbia effetto.

Per condurre l'operazione si procede come segue: si versano in ciascun recipiente distillatore 40 litri di alcole di 95° e vi si aggiungono a poco a poco ed in 5 a 6 volte 37 chil. di acido solforico a 66° B.,

Fig. 234.



evitando per ogni versamento che la temperatura non si elevi di troppo, poi si lascia in quiete per un giorno intero, acciò il liquido si raffreddi. Nel giorno successivo si scalda col mezzo del vapore, e la reazione incomincia dopo breve tempo, come si può riconoscere dallo sprigionamento dei gas che avviene nel bicchiere cilindrico E posto a termine dell'apparecchio di condensazione. Non appena si manifesta lo sviluppo gasoso, si aprono le chiavi dei serbatoi FF, e l'etere seguita a formarsi senza interruzione.

L'apparecchio di condensazione consta di un recipiente cilindrico M della capacità di circa 60 litri, tutto chiuso e con chiavetta al fondo: ivi si condensano prodotti meno volatili, quali sono gli olii di vino, alcole acido, acqua ed un poco di etere; ma questo per la massima parte essendo meno condensabile, rimane in vapore e passa pel condotto *k'* a liquefarsi nel serpentino S che è mantenuto refrigerato di continuo; tutto quello che si liquefà discende pel condotto *h* nel recipiente sottoposto M' insieme con quella porzione che sia rimasta peranco vaporosa; la quale si avvia pel condotto *k''* e si condensa nel secondo serpentino S', fluendo poi per *h'* nel terzo recipiente M''. Finalmente i gas che non sono condensabili e che si svolgono durante la reazione hanno sfogo pel tubo *k'''* e gorgogliano nel bicchiere cilindrico E, che è pieno di acqua a metà. Lo svolgimento gasoso deve succedere non troppo abbondante, per cui dal suo procedere si ha un contrassegno se l'operazione cammina bene o no.

La pratica fece conoscere che si può fare a meno del terzo recipiente M'' coll'annesso serpentino, poichè il prodotto rimane condensato per la massima parte in M'.

Nell'apparecchio che abbiamo descritto la durata di un'operazione completa è di due giorni e mezzo senza interruzione, tempo nel quale si deve governare la discesa dell'alcole in guisa che per ogni distillatore 70 litri di alcole di 12 in 12 ore soggiacciano all'azione eterificante dell'acido solforico. In sul cominciare della reazione la temperatura non oltrepassa i 100°; se non che, per quanto si vada accurati nel regolare la discesa dell'alcole, non si può impedire che l'acido solforico non si concentri e che la sua

Digitized by Google

temperatura non s'inalzi fino verso i 200°. Laonde, mentre in sul principio l'etere che si raccoglie in M' segna da 60 a 62°, quello che si ottiene verso la fine non segna oltre i 40°, ed è accompagnato da una quantità notevole di acqua solforosa. A questo punto si sospende la discesa dell'alcole dai serbatoi sovrapposti, si lascia raffreddare, si fa entrare un sifone nei recipienti distillatori EE col mezzo di una tubulatura adatta, si tira fuori l'acido contenutovi, si rinnova la mescolanza e si ricomincia una nuova operazione.

Si hanno tre mezzi diversi per avvedersi se l'andamento dell'eterificazione proceda regolare o difettoso, e in tal caso provvedere immediatamente ad evitare gli sconci che ne succederebbero:

1° Se i condotti *kk* si scaldano, e se svolgonsi dei gas dal bicchiere cilindrico E, è segno che la proporzione dell'alcole è insufficiente; in allora fa d'uopo che si diminuisca l'azione riscaldante del vapore e si accresca la discesa dell'alcole.

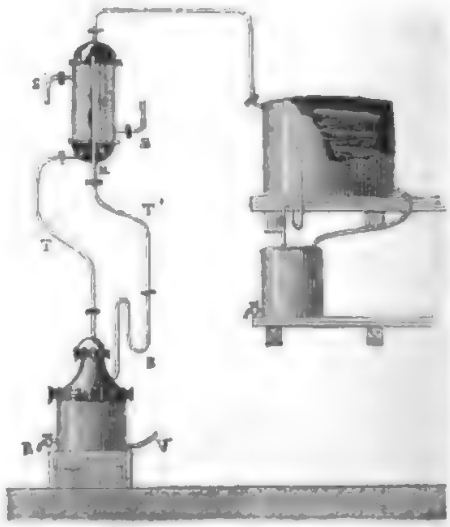
2° Se, per lo contrario, dal recipiente M' dell'apparecchio di condensazione si raccoglie un etere troppo debole, è segno che la discesa dell'alcole è soverchia e occorre rallentarla con sollecitudine.

3° Finalmente se la parte incurvata dei tubi TT' si scalda, è indizio che o il procedere dell'operazione è troppo rapido, o che si formò un ingorgo nel tubo RK; nel primo caso devesi diminuire lo scaldamento col vapore, mentre nel secondo è necessario che si sospenda l'operazione, si lasci raffreddare l'apparecchio, si smonti il tubo di mezzo e si deostruisca dal solfato di piombo che vi si formò e lo otturava.

L'etere che si raccoglie durante la distillazione non è mai puro, poichè, oltre al variare del titolo da 40 a 62, contiene varie sostanze che lo rendono impuro, ed è commisto principalmente con acqua e con alcole. Laonde la necessità di sottoporlo ad una rettificazione la quale dev'essere condotta cautissimamente e col mezzo di apparecchio d'onde si raccolgono unicamente le parti più volatili.

L'apparecchio che fornisce a quest'uopo ottimi risultati consta di una caldaia C di lamiera di ferro a chiodi ribaditi (fig. 235), entro la quale si incassa una seconda caldaia che è di rame, con intraspazio libero pel quale circola vapor d'acqua fornito dal condotto V. La caldaia di rame porta due condotti di piombo T e BT, pel primo dei quali passa il vapore che distilla; mentre pel secondo piegato a sifone in B ricadono nella caldaia prodotti meno volatili, i quali si condensano entro una colonna a tubi verticali circondati da una corrente d'acqua fredda. Si versano nella caldaia 150 litri dell'etere grezzo ed una tenue quantità di latte di calce per saturare l'acido solforoso, indi si scalda col mezzo del vapore. L'etere, l'alcole ed una parte dell'acqua vaporizzano, s'inalzano pel tubo T e sfogano nella parte inferiore H del refrigerante a colonna, di là salendo pei tubi verticali KK', ed ivi ricevendo un primo grado di refrigerazione. L'acqua e l'alcole, come più facilmente condensabili, passano in istato liquido, cadono al basso e discendono pel condotto T'B nella caldaia, mentre le porzioni più leggiere rimanendo vaporose, occupano la calotta superiore H' e continuano il cammino pel tubo annesso, d'onde vanno a refrigerarsi in un grande serpentino di rame E contenuto da una tinozza in lamiera di ferro a chiodi ribaditi, indi si condensano e si raccolgono nel recipiente P, che porta in alto un tubo di sicurezza ad S.

Fig. 235.



Compiuta la distillazione, si fa uscire il residuo della caldaia C aprendo la chiave R, il quale residuo deve essere distillato in alambicco a colonna per raccogliere l'alcole che sfuggì dalla reazione dell'acido solforico, riottenerlo della densità di 95° e rivalersene per una nuova eterificazione.

ETERE (*chim. farm.*). — Si usa in farmacia di frequente l'etere comune o vinico, la cui preparazione fu descritta in ETERE (*chim. tecn.*), onde rimandiamo il lettore a quel luogo; ma non potrebbesi adoperare in istato grezzo, per cui conviene purificarlo.

Per gli usi consueti della farmacia gli autori consigliano di rettificarlo, mescolandolo con una liscivia concentrata di potassa o di soda, ed agitando di frequente e fortemente per quarantott'ore. Per 1 litro di etere occorrono almeno 60 gr. di una soluzione alcalina, avente la densità di 1,320 a 15°. Trascorso il detto tempo, si decanta l'etere col mezzo di un sifone e si distilla nel bagno maria di un alambicco scaldando con acqua o con vapore. Spesso è opportuno di ripetere la digestione colla detta quantità

Digitized by Google

di liscivia caustica e rettificare di nuovo, per togliere dall'etere qualunque reazione acida.

Gli eteri commerciali contengono comunemente degl'idrocarburi volatili, talvolta diversi fra di loro, e che loro trasfondono un odore sgradevole, i quali non potrebbero esserne separati col mezzo indicato. Guibourt trovò che a purificarli basta di aggiungere all'etere che fu digerito colla soda 60 grammi d'olio di mandorle od anche di papaveri per ciascun chilogramma di etere, e distillare nel bagno maria. Si riesce all'effetto quando gl'idrocarburi puzzolenti non sieno in quantità soverchia, ma in questo caso giova il suggerimento di Soubeiran, che insegnò di raddoppiare la dose dell'olio e d'infrapporre tra la cucurbita ed il capitello dell'alambicco una specie di bagno maria col fondo pertugiato e pieno di carbone minuto bagnato colla liscivia dei saponai. I vapori di etere attraversando il diaframma abbandonano in esso i corpi che rendono l'etere impuro.

Anche ciò facendo non si viene ad una purificazione compiuta, alla quale si può riuscire seguendo il processo di Giulio Regnault e Adrian.

Si prendono i primi prodotti della distillazione coll'olio, si lavano colla metà del loro volume di acqua, si decanta la parte eterea, che si rilava con doppio volume di acqua. Dopo digestioni si decanta ancora e si tiene in contatto per ventiquattr'ore almeno con un ventesimo in peso di cloruro di calcio fuso e di calce viva, mescolati in parti eguali e polverizzati sottilmente. In ultimo si distilla in bagno maria, raccogliendo i nove decimi del prodotto che passa nel condensatore.

L'etere ottenuto per tale maniera alla densità di 0,720 a 0,724, alla temperatura di 15°, può essere considerato come quello che segna 65° di Baumé.

Per avere un etere anidro e privo di alcole occorrono eziandio rettificazioni frazionate; coi processi descritti non si riesce che a disinfettarlo.

Saggio eterometrico. — Abbiamo detto che operando come si descrisse, l'etere perde gl'idrocarburi che lo inquinano e conserva l'alcole e l'acqua coi quali era mescolato primitivamente, per cui fa d'uopo riconoscere a qual titolo sia, affine di valutarne la forza dissolvente quando si deve usare nelle preparazioni farmaceutiche, per le quali si adottarono due gradi diversi, quello cioè di 65° B. corrispondente all'etere quasi puro, e l'altro di 56° B. che corrisponde ad un liquido etereo-alcolico, occorrente per certi preparati, rispetto ai quali l'attività solvente deve derivare dall'etere e dall'alcole insieme.

Per verificare i gradi areometrici dell'etere chi prescrisse il pesaspiriti di Baumé, chi il pesaliquidi di Cartier, chi altri mezzi; ma ne risulta una confusione perniciosa, in ispecie quando non si fa distinzione tra i due stromenti mentovati, essendovi una differenza di circa cinque divisioni tra quello di Baumé e quello di Cartier. Si aggiunga che tali stromenti non sono sempre fabbricati coi debiti modi, tanto che il Soubeiran avendone acquistato da diversi fabbricanti, e provato con un medesimo etere, vi riscontrò differenze di più divisioni, fino a 7. Oltre a ciò, le indicazioni dell'areometro non porgono la sicurezza necessaria per riconoscere la reale quantità di etere assoluto contenuto in un etere che abbia in mescolanza dell'alcole e dell'acqua, essendochè possono segnare 60° ugualmente più eteri in cui si riscontri da $^{9}/_{100}$ a $^{23}/_{100}$ di alcole, a seconda della proporzione variabile di acqua che vi è commista.

Nè potrebbe sovvenire all'uopo un areometro costrutto a somiglianza di quello di Gay-Lussac per l'alcole, poichè quando si tratta di etere non vi è un solo liquido in mescolanza come nell'alcole, ma due liquidi, cioè l'acqua e l'alcole, onde, a fine di raggiungere condizioni somiglianti, era da trovare il modo di togliere uno dei tre liquidi, cioè l'acqua, e così ridurre l'etere ad una mescolanza di etere e alcole soltanto. Fra le sostanze diverse, capaci di disidratare, il carbonato di potassa puro e secco fu riconosciuto preferibile, poichè, dato un etere con alcole ed acqua, quando vi si fa digerire per un dato tempo, ne toglie tant'acqua che si finisce per avere il liquido formato di etere puro e di alcole di 98° centesimali, e ciò s'intenda per gli eteri officinali, che è quanto dire per gli eteri corrispondenti a 65° ed a 56° dell'areometro di Baumé.

Dall'azione disidratante del carbonato di potassa ne consegue: 1° che la densità di una mescolanza di etere puro e di alcole a 98° centesimali, comunque sia la proporzione dell'alcole, non muta sensibilmente quando si fa digerire col carbonato di potassa secco; 2° che, dato un etere alcolico a cui sia stata aggiunta una certa quantità d'acqua per ridurlo alla densità di 0,758 = 56° B., si può sempre coll'aggiunta del detto sale sottrarne l'acqua e ricondurlo al grado primitivo.

Quando si abbia un etere commerciale e si voglia riconoscere in che proporzioni scambievoli stieno fra di loro l'etere puro, l'alcole e l'acqua, si comincierà dall'osservarne il grado areometrico, indi si sottoporrà all'azione disidratante del carbonato di potassa e poi si esplorerà di nuovo col mezzo dello strumento. La diminuzione della densità farà conoscere il quantitativo di acqua sottratta, e il grado rimastogli indicherà quali sieno le proporzioni onde l'etere puro e l'alcole di 98° centes. vi si trovano commisti.

Soubeiran a tal uopo e col mezzo di esperienze apposite compilò una tavola, contenente le cifre relative alle due densità, cioè dell'etere alcolico con acqua e di quello privato di acqua mediante il carbonato di potassa. Noi riportiamo detta tavola insieme cogli schiarimenti relativi ad essa che furono pubblicati dall'autore.

Digitized by Google

Tavola della densità dell'etere con alcole di 98°.

Proporzione in volume di etere puro e di alcole di 98° cent.	Alcole di 98° c.	0 p. 100	1 p. 100	2 p. 100	3 p. 100	4 p. 100	5 p. 100	6 p. 100	7 p. 100	8 p. 100	9 p. 100	10 p. 100	11 p. 100	12 p. 100	13 p. 100	14 p. 100	15 p. 100	16 p. 100
Densità a + 15° di questa mescolanza		720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736
Densità delle mescolanze di etere puro, di alcole a 98° e di acqua. — Proporzioni di acqua aggiunte alle mescolanze di etere puro e di alcole di 98° centesimali.	0,20	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737
	0,40	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738
	0,60	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739
	0,80	»	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740
	1,00	»	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741
	1,20	»	»	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742
	1,40	»	»	»	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743
	1,60	»	»	»	»	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744
	1,80	»	»	»	»	»	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745
	2,00	»	»	»	»	»	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746
	2,20	»	»	»	»	»	»	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747
	2,40	»	»	»	»	»	»	»	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748
	2,60	»	»	»	»	»	»	»	»	741	742	743	744	745	746	747	748	749
	2,80	»	»	»	»	»	»	»	»	»	743	744	745	746	747	748	749	750
	3,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	745	746	747	748	749	750	751
	3,20	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	747	748	749	750	751	752
	3,40	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	748	749	750	751	752	753
	3,60	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	750	751	752	753	754
	3,80	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	751	752	753	754	755
	4,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	753	754	755	756

Digitized by Google

e dell'etere con alcole di 98° ed acqua.

17 p. 100	18 p. 100	19 p. 100	20 p. 100	21 p. 100	22 p. 100	23 p. 100	24 p. 100	25 p. 100	26 p. 100	27 p. 100	28 p. 100	29 p. 100	30 p. 100	31 p. 100	32 p. 100	33 p. 100	34 p. 100	35 p. 100	36 p. 100	37 p. 100
737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757
738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758
739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	»
740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	»	»
741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	»	»	»
742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	»	»	»	»
743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	»	»	»	»	»
744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	»	»	»	»	»	»
745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	»	»	»	»	»	»	»
746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	»	»	»	»	»	»	»	»
747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	»	»	»	»	»	»	»	»	»
748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
750	751	752	753	754	755	756	757	758	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
751	752	753	754	755	756	757	758	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
752	753	754	755	756	757	758	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
753	754	755	756	757	758	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
754	755	756	757	758	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
755	756	757	758	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
756	757	758	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
757	758	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

Digitized by Google

« La tavola indica nella linea orizzontale la densità dei miscogli di etere puro e di alcole a 98° centesimali, e nella colonna verticale le proporzioni di acqua contenute nelle mescolanze scritte nella prima linea orizzontale, con cui le densità rimangono variate. Ne consegue che allorquando si osserva la colonna verticale posta al dissotto di ciascun numero della prima linea orizzontale, si ha la serie delle densità per una mescolanza nella quale, essendo costanti le proporzioni di etere e di alcole, il volume dell'acqua cresce di $^1/_{300}$. Allorquando per altra parte si comincia da uno dei numeri scritti sulla prima colonna verticale, si ha, per una quantità costante di acqua, nella medesima linea orizzontale, il seguito delle densità delle mescolanze in cui la proporzione dell'alcole va crescendo di $^1/_{100}$ rispetto all'etere. È poi facile valersi della tavola per la determinazione del titolo di un dato etere alcolico, e se ne ottengono risultati più che sufficienti per la pratica. Basta, in effetto, che si eseguiscano due saggi areometrici, uno precedente e l'altro posteriore alla disidratazione col mezzo del carbonato di potassa secco, perchè se ne abbia una vera analisi del miscuglio. Si può adunque con un etere, già purificato dai prodotti eterogenei, riuscire al conoscimento delle quantità relative dell'etere e dell'alcole procedendo colle maniere che sono state descritte ».

Il Soubeiran considerando inoltre che dal commercio si traggono eteri i quali hanno un titolo più alto dell'etere alcolico che si usa nelle operazioni farmaceutiche, e che perciò torna necessario di aggiungere una data quantità di alcole affine di ridurle al grado occorrente, pensò di compilare una seconda tavola, nella quale fosse indicato quale la proporzione dell'alcole da aggiungere ad un etere di titolo maggiore per convertirlo in quello della densità di 0,758 =56° B.

Tavola che dà il volume e peso dell'alcole di 90° centesimali necessarii da aggiungere all'etere di 62° Baumé per averlo di grado inferiore.

Grado del pesa-etere di Baumé	Densità	Volume		Composizione delle mescolanze in volumi per 100 parti	Peso		Composizione delle mescolanze in peso per 100 parti
		di etere	di alcole		dell'etere	dell'alcole	
61	0,738	100	3,75	96,40 etere 3,60 alcole	141,65	6,00	95 94 4 06
60	0,742	100	7,29	93,20 etere 6 80 alcole	139,94	11,35	92,36 7,64
59	0,746	100	11,69	89,53 etere 10,47 alcole	131,55	17,55	88 23 11,77
58	0,750	100	16,00	86,20 etere 13,80 alcole	126,66	23,01	84 63 15 37
57	0,754	100	20,91	82,70 etere 17,30 alcole	121,51	28,84	80,82 19 18
56	0,758	100	25,99	79,37 etere 20,63 alcole	116,62	34,40	77,23 22,77

Dapprima verificò quali i componenti dell'etere medicinale a 56° B. e vi trovò, per cento parti in volume:

Etere puro	71,394
Alcole assoluto	25,746
Acqua	2,860

Tali proporzioni corrispondono approssimativamente a quelle di 720 parti di etere puro e di 280 parti di alcole a 90° centesimali per un litro del liquido misurato a 15°.

Se l'etere commerciale possedesse costantemente la densità di 0,734 =62° B., avrebbesi presto il mezzo per ridurlo al grado voluto; ma siccome ciò non è, e siccome anche il grado di 62 potrebbe essere dato da proporzioni variabili di alcole per la quantità, a seconda che fosse più o meno acquoso, perciò egli credette indispensabile, per le riduzioni degli eteri commerciali al grado farmaceutico, di operare come stiamo per dire.

Suppongasi che l'etere da ridurre ad un grado minore segni 62° B.; possederà adunque la densità di 0,734 prima di avere subita l'azione disidratante del carbonato di potassa, e la densità di 0,728 dopo la disidratazione. Quando si abbia disidratato (s'intenda facendo l'operazione per una quantità del liquido che serva di assaggio) si comincierà ad aggiungere tanto di alcole o di acqua quanto basti per trasformarlo in

Digitized by

un miscuglio di etere e di alcole a 90° centesimali.

Cercando nella tavola prima si trova che un etere a 62° B., ossia della densità di 0,734, quando sia portato a 0,728 colla disidratazione, contiene 1,20 di acqua e 8,00 di alcole a 98°, che è quanto a dire convertendo l'alcole in assoluto:

Etere puro	90,896
Alcole assoluto	7,746
Acqua	1,358

Da ciò si desume che contenendo 1,358 p. d'acqua, farebbe d'uopo che pur contenesse 12,222 di alcole assoluto, perchè fosse al grado di 90° centesimali; ma poichè ne contiene in effetto solo 7,746, è necessario che se ne aggiunga dell'altro, in istato assoluto, da aversi la proporzione occorrente, cioè 4,476, essendo che 7,746 + 4,476 = 12,222. Fatta adunque l'aggiunta dell'alcole assoluto, si esaminerà la densità del liquido, la quale pel caso citato sarà = 0,742 ossia 60° B.; indi si desumerà quanto occorra di alcole a 90° cent. per aver l'etere alcolico a 56° B. = 0,758, giovandosi a ciò della tavola seconda. Si vede che un etere alcolico del genere mentovato contiene 79,37 p. di etere puro e 20,63 di alcole a 90°; ora, avendosi l'etere a 60° B. dopo l'addizione dell'alcole assoluto, si porrà la seguente equazione desunta dalla tavola:

$$79,30 : 20,63 :: 93,20 = 24,23;$$

avendosi nelle 100 p. dell'etere a 60° B. 6,80 di alcole a 90° cent., farà d'uopo aggiungere 17,43 di altro alcole al detto grado, per riuscire ad un etere che segni 56° B.

L'etere, come notammo, si adopera officinalmente, ed in più maniere: come agente anestetico; per le tinture eteree od eteroliti (*vedi* ETEROLITI); per fare lo sciloppo d'etere, il liquore anodino, l'acqua eterizzata e il saccaruro di etere.

Sciloppo di etere. — Furono pubblicate più formole per la preparazione di esso, e varie osservazioni di farmacologi egregi, fra cui Giulio Regnault e Adrian, Boulley, Soubeiran, Magnes Lahens, ecc. Regnault e Adrian, dopo avere discusse le diverse maniere consigliate per la riuscita migliore del preparato, giunsero a trovare una formola, mediante la quale lo sciloppo riesce ricco di etere, e che non si intorbida per l'inalzamento della temperatura al di sopra della normale 15°:

Zucchero incoloro	gr.	440
Acqua stillata	»	490
Alcole a 90°	»	50
Etere puro	»	20

Il modo di operare consiste nello sciogliere lo zucchero nell'acqua, e mescere l'etere coll'alcole; versare i liquidi in bottiglia che si chiude a tappo portante un cannellino affilato, e che pesca per la parte non affilata fino al fondo della bottiglia; agitare di tempo in tempo per cinque o sei giorni.

L'*acqua eterizzata* si fa con

Etere di 0,720 di densità . . .	p.	100
Acqua stillata	»	800

Si dibattono i due liquidi insieme, di tratto in tratto, per quarantaquattr'ore, in bottiglia tappata; si decanta dopo il riposo.

Liquore anodino di Hoffmann.

Etere di 0,720 di densità	100
Alcole di 90° centesimali	100

Si mescola.

Saccaruro di etere. — Si prendono pezzetti di zucchero grossi quanto una nocciola, e vi si fa cadere su ciascuno qualche gocciola di etere, tanto da esserne imbevuti. Si adoperano immediatamente, e si preparano a norma del bisogno.

Etere ozonico od *ozonizzato.* — Nome dato dal dottore Richardson all'etere comune quando si mesce con soluzione concentrata di perossido d'idrogeno (acqua ossigenata), dalla quale decantato, rimane con forte odore del perossido suddetto, e che svolge ossigeno quando sia dibattuto col biossido di manganese. Tenendo l'etere insieme colla soluzione del perossido d'idrogeno, si conserva più a lungo ozonizzato, ed aggiungendovi un poco di alcole se ne satura meglio.

L'etere ozonizzato dura molto tempo senza alterazione, anche per viaggi lontani. Fu trovato efficacissimo per la disinfezione dell'aria, e devesi fare evaporare a distanza dei corpi accesi, perchè prenderebbe fuoco facilmente e pericolosamente.

Etere cloridrico. — Usato assai di raro, tanto che non fu registrato più in parecchie farmacopee. Il modo di ottenerlo e le sue proprietà sono descritti altrove (*vedi* ETILE [CLORURO DI]).

Etere nitroso. — Si prepara col processo di Kopp, il quale consiste nel versare entro storta volumi uguali di alcole di 90° centesimali e di acido nitrico della densità di 1,36, indi aggiungendo tornitura di rame. La reazione succede tranquilla senza che quasi occorra di scaldare. Il prodotto che distilla attraversa prima una bottiglia con acqua di lavacro, poscia una canna piena di cloruro di calcio, ed in ultimo si condensa in collettore circondato di mescolanza frigorifera. Per purificarlo si fa digerire con calce caustica e si sottopone a distillazione frazionata, finchè il punto di bollitura rimane fisso a 18°, che è quello dell'etere nitroso.

Etere nitroso alcolizzato o *liquore anodino nitroso.* — Si prepara mescendo in ampia storta tubulata 6 p. di alcole di 90° centesimali e 3 p. di acido

Digitized by Google

nitrico della densità di 1,32. La storta è scaldata in bagno di sabbia, e si connette con allunga ad un pallone congiunto con una bottiglia a doppia gola, la cui seconda gola porta un cannello curvo d'onde sfogano i gas ed i vapori, i quali gorgogliano in 2 p. di alcole di 90° centesimali, contenuto in una bottiglia successiva.

Versati i liquidi nella storta, si scalda con fornello mobile, acciò, non appena comincia la bollitura, si possa togliere il fuoco. L'operazione procede da sè; solo devesi avvertire di refrigerare con acqua il pallone recipiente e le due bottiglie. Quando la ebollizione cessa, si scalda di nuovo e si seguita la distillazione fino ad ottenere 5 p. di prodotto.

Klauer accerta che, ridistillato sul bitartarato di potassa, acquista la proprietà di non diventare acido col tempo.

Alcole nitrato o spirito di nitro dolcificato. — Si prepara prendendo

Alcole di 90° centesimali	3
Acido nitrico della densità di 1,31 . .	1

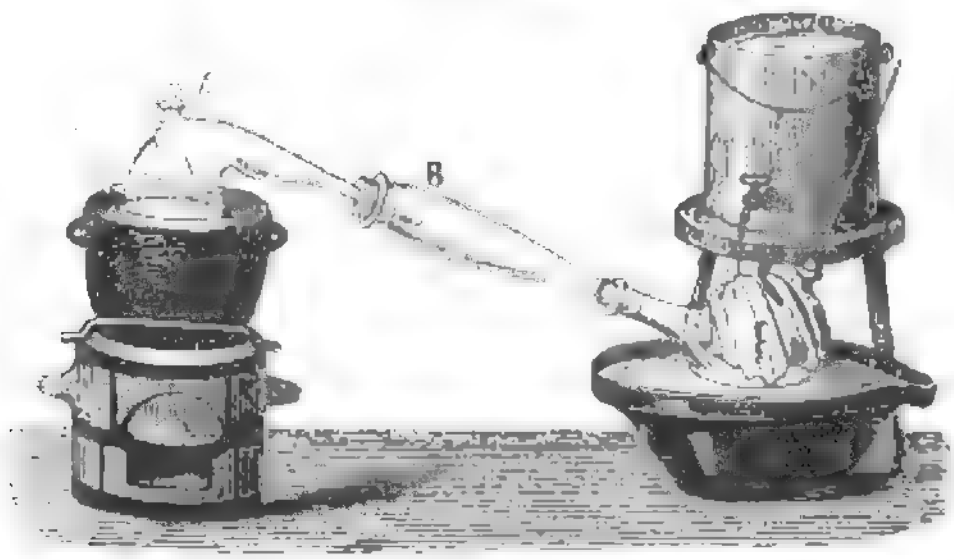
Si versa a poco a poco l'acido sull'alcole contenuto in bottiglia smerigliata; si chiude; si stura di tempo in tempo per due o tre giorni. Diluito ed edulcorato forma una bevanda gradevole.

Etere acetico. — Si prepara utilmente col processo indicato da Thenard, prendendo

Alcole di 90° centesimali	100
Acido acetico della densità di 1,063 .	63
Acido solforico della densità di 1,84 .	17

Si versano l'acido acetico e l'alcole entro storta (fig. 236), indi vi si aggiunge l'acido solforico; si scalda in guisa da ottenerne 125 p. di prodotto;

Figura 236.



questo poi si travasa in bottiglia nella quale s'introduce del carbonato di potassa puro, tanto da saturare quella parte di acido acetico che non fu eterificata. Si decanta il liquido, e si ridistilla ad ottenere 100 p. di acido acetico medicinale, che segna 0,92° al densimetro. Contiene una certa quantità di alcole, il quale non si può togliere mediante lavacri con acqua.

Si usa di raro per l'interno; la sua azione si esplica sulle vie aeree, calmandone l'irritazione, e diminuisce le secrezioni troppo copiose. Per l'esterno si adopera in frizioni eccitanti, contro i dolori reumatici e nevralgici.

Balsamo acetico canforato. — Si prepara con

Etere acetico medicinale . . .	gr.	35
Olio volatile di timo	gocc.	10
Sapone animale raschiato . . .	gr.	5
Canfora	»	5

Si fanno sciogliere gl'ingredienti a freddo, e si conserva la composizione in recipiente ben turato.

ETERE (MODO DI RICONOSCERE LE IMPUREZZE DELL') (*chim. gen.*). — Trattando della fabbricazione dell'etere (*vedi* ETERE, *chim. tecn.*), dicemmo come si purifichi col mezzo della rettificazione, e il simile facemmo discorrendo della fabbricazione di esso per gli usi farmaceutici (*vedi* ETERE, *chim. farm.*). In questo luogo aggiungeremo qualche particolare sulla maniera di riconoscere le sostanze che lo inquinano più di frequente, e sul modo di ottenerlo scevro affatto di alcole, dal quale è difficilissimo separarlo in maniera compiuta.

L'etere conservato in recipienti mal chiusi, nei quali cioè l'aria possa rinnovarsi a poco a poco, si va inacidendo, perchè assorbendo l'ossigeno atmosferico ingenera acido acetico ed acqua:

$$\underbrace{C^4H^{10}O}_{\text{etere}} + O^4 = \underbrace{2C^2H^4O^2}_{\text{ac. acetico.}} + H^2O$$

Laonde col tempo acquista reazione acida, e è d'uopo rettificarlo in allora sulla calce viva, dopo averlo fatto digerire con essa.

Contiene alcole, acqua e talvolta olio dolce di vino. Per riconoscere quanto d'alcole e d'acqua abbia seco, se ne versa una data quantità in campanella graduata, e vi si aggiunge una soluzione con-

Digitized by Google

centrata di cloruro di calcio e si agita. L'etere diminuisce tanto di volume, di quanto cedette degli altri due liquidi al cloruro di calcio.

Se l'etere contenesse olio dolce di vino, quando si agita con acqua forma un liquido torbido ed oleoso; distillando con acqua, appaiono sul distillato acquoso goccioline oleose verso la fine della distillazione.

Può l'etere contenere anche dell'acido solforico. In tal caso si dibatte con un poco di acqua; si decanta la parte eterea; nella porzione acquosa si cerca l'acido solforico col mezzo del nitrato o del cloruro di bario.

Etere purissimo. — Volendosi etere purissimo, cioè privo interamente di alcole, occorrono operazioni molteplici, dirette non solo a separare l'alcole, ma pur anco a distruggerlo. Lieben osservò che, dopo averlo più volte dibattuto con acqua, rettificatolo sul cloruro di calcio, e due volte sul sodio, racchiudeva ancora proporzioni notevoli di alcole. Per isvelare l'alcole nell'etere Lieben operò nel modo seguente: lo mescolò con un poco d'acqua e lo agitò, indi aggiunse al liquido acquoso e tiepido qualche particella d'iodio e tanto di potassa quanto bastò a togliere il coloramento prodotto dall'iodio; se ne ingenera dell'iodoformio, che precipita cristallizzato: con $^1/_{1000}$ di alcole l'iodoformio si depone dopo mezz'ora, e con $^1/_{2000}$ dopo un'ora. Lo scaldamento del liquido deve essere fatto a temperatura inferiore a quella dell'ebollizione, dacchè l'alcole e l'iodoformio si dissiperebbero facilmente. Affine poi di non confondere il polviscolo cristallino d'iodoformio con qualche altro polviscolo o con qualche altra materia solida, giova adoperare il microscopio, col quale si veggono palesemente le tavole esagonali di quel corpo.

Volendosi etere purissimo, converrà dibatterlo da prima con acqua, nella proporzione di 200 gr. di acqua per 1500 gr. di etere, replicando l'operazione per 20 a 30 volte. Oppure si può tenere l'etere in digestione, per un dato tempo, con una soluzione concentrata di bicromato di potassa a cui si aggiunse dell'acido solforico concentrato, indi dibattere frequentemente. In appresso si distilla l'etere decantato, si scalda poi fino all'ebollizione e con potassa entro pallone congiunto con refrigerante di riflusso, per distruggere l'aldeide prodottasi, e in ultimo si lava, si secca e si rettifica.

Modo di scoprire tenui quantità di acqua nell'etere. — Romei indicò il fenato di potassa come mezzo per isvelare tenui quantità di acqua nell'etere. Essendo il fenato di potassa secco quasi insolubile nell'etere anidro, mentre si scioglie parzialmente nell'etere idratato, e la parte indisciolta si colora di un rosso-bruno; così si valse del detto sale come reattivo sensibile all'uopo. Così procedendo potè svelare l'acqua in un etere che ne conteneva 0,25 per 100.

ETERI, ETERIFICAZIONE (*chim. gen.*). — Si chiamano *eteri* quei derivati degli alcoli, in cui l'idrogeno ossidrilico (tipico) è in parte o intieramente sostituito da radicali alcolici o acidi, e come eteri si considerano poi quelle anidridi degli alcoli polivalenti, che non rinchiudono più idrogeno ossidrilico. Questi ultimi composti e le sostituzioni alcoliche degli alcoli si chiamano ordinariamente *eteri propriamente detti*, mentre che le sostituzioni acide degli alcoli si distinguono col nome di *eteri composti*, composti cioè da due specie di radicali. A maggiore schiarimento riguardo le anidridi degli alcoli polivalenti si cita come esempio, che la prima anidride della glicerina $C^3H^5\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$ (la glicide) non viene considerata come etere, siccome rinchiude ancora un ossidrile, ma che l'ossido d'etilene $C^2H^4.O$ si chiama l'etere corrispondente al glicole $C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH.\end{matrix}\right.$ Riguardo gli eteri composti, si noti che essi possono essere considerati dai più quali acidi, nei quali l'idrogeno ossidrilico (tipico) si trova in parte e intieramente surrogato da radicali alcolici.

Se gli alcoli si confrontano agli idrossidi (ossidi idrati) della chimica inorganica, allora gli eteri devono confrontarsi agli ossidi, e gli eteri composti ai sali:

$K.OH$	$C^2H^5.OH$
idrossido potassico	alcole etilico.
$K.O.K$	$C^2H^5.O.C^2H^5$
ossido potassico	etere etilico.
$Ba\left\{\begin{matrix}OH\\OH.\end{matrix}\right.$	$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH.\end{matrix}\right.$
idrato baritico	glicole etilenico.
BaO	$C^2H^4.O.$
ossido baritico	etere etilenico.
Sb^2O^3	$(C^3H^5)^2O^3$
ossido antimonico	etere glicerico.
$K.O.AzO^2$	$C^2H^5.O.NO^2$
nitrato potassico	nitrato etilico.
$Ba\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right.$	$C^2H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right.$
acetato baritico	acetato etilenico.
$(Fe^2)(AzO^3)^6$	$C^6H^8(AzO^3)^6$
nitrato ferrico	nitromannite.

Gli eteri si preparano eliminandosi dell'acqua agli alcoli corrispondenti, e quest'eliminazione si eseguisce o direttamente coll'alcole, o trasformandosi l'alcole prima in un etere composto e mettendosi poi

Digitized by Google

quest'ultimo in doppia decomposizione con qualche ossido organico o inorganico. Tra i metodi di preparazione diretta, il più conosciuto è quello della preparazione dell'etere ordinario, cioè l'azione dell'acido solforico sull'alcole corrispondente. L'etere in questo caso prende nascimento in seguito delle due reazioni:

$$\text{I.}\quad C^2H^5.OH + SO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = H.OH + SO^2\begin{cases}O.C^2H^5\\OH.\end{cases}$$

$$\text{II.}\quad SO^2\begin{cases}O.C^2H^5\\OH\end{cases} + C^2H^5.OH = SO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \underbrace{C^2H^5.O.C^2H^5}_{\text{etere etilico.}}$$

Nella equazione II potrebbe anche entrare un alcole differente di quello dell'equazione I, e in tal caso si ha per esempio:

$$\text{II.}\quad SO^2\begin{cases}O.C^2H^5\\OH\end{cases} + C^5H^{11}.OH = SO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \underbrace{C^2H^5.O.C^5H^{11}}_{\text{etere etilo-amilico.}}$$

formasi cioè un etere con due radicali alcolici differenti. Gli eteri di questo genere si distinguono col nome *eteri misti*.

Come l'acido solforico, agiscono anco altri acidi, per esempio l'arsenico, poi molti cloruri e fluoruri, quelli per es. del boro, e lo stesso effetto hanno finalmente molti sali, benchè agiscano ordinariamente soltanto ad alta temperatura e pressione. Nella maggior parte di queste eterificazioni si osserva che una piccola quantità della sostanza trasformatrice decompone una quantità relativamente grande di alcole e si ritrova inalterata alla fine dell'operazione, come questo si osserva nel metodo coll'acido solforico. Si deve dunque anche in quegli altri casi ammettere più fasi della reazione, per es. nell'azione del cloruro di zinco:

$$\text{I.}\quad Et.OH + ZnCl^2 = EtCl + Zn\begin{cases}OH\\Cl.\end{cases}$$

$$\text{II.}\quad EtCl + Et.OH = Et^2O + HCl.$$

$$\text{III.}\quad Zn\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} + HCl = H^2O + ZnCl^2.$$

Si vede che questi metodi d'eterificazione, chiamati diretti perchè si sperimenta direttamente coll'alcole, possono con ragione noverarsi tra i metodi indiretti. Questi ultimi metodi però si presentano in modo più netto in quei casi ove un ioduro o bromuro alcolico si decompone con un ossido metallico, per es.:

$$2C^5H^{11}I + Ag^2O = 2AgI + (C^5H^{11})^2O,$$

o si decompone con un alcolato, per es.:

$$CH^3I + CH^3OK = KI + (CH^3)^2O.$$

È questo nel tempo stesso il metodo più elegante per la preparazione degli eteri misti. Entra in questa specie di trasformazioni la decomposizione degl'ioduri alcolici mediante un eccesso di alcole a temperatura e pressione elevata

$$\text{I.}\quad C^2H^5I + C^5H^{11}.OH = C^5H^{11}.O.C^2H^5 + HI$$

$$\text{II.}\quad HI + C^5H^{11}.OH = C^5H^{11}I + H^2O.$$

Il metodo degli alcolati conviene poi per la preparazione degli eteri nei quali soltanto una parte dell'idrogeno ossidrilico dell'alcole è sostituita da radicale alcolico:

$$\underbrace{C^3H^5\begin{cases}Cl\\OH\\OH\end{cases}}_{\text{monocloridrina}} + C^2H^5.ONa = NaCl + \underbrace{C^3H^5\begin{cases}O.C^2H^5\\OH\\OH.\end{cases}}_{\text{glicerina-etilica.}}$$

Gli eteri per via della costituzione loro si mettono in paragone cogli ossidi inorganici. Nella funzione chimica però c'è differenza grandissima. Gli eteri in generale sono poco atti ad entrare nelle reazioni chimiche, si combinano direttamente soltanto cogli acidi inorganici più potenti (acido fosforico concentrato, acido solforico fumante) e non si prestano alla preparazione di quei composti che si formano con facilità cogli ossidi inorganici.

Gli eteri composti, come già è stato detto, possono confrontarsi ai sali, e come questi composti anche gli eteri possono dividersi in eteri derivati da acidi ossigenati ed eteri degli idracidi. Questi ultimi dovrebbero poi chiamarsi *eteri aloidi*.

Gli eteri composti si formano: 1° nell'azione dell'alcole sopra l'acido, la sua anidride o il cloruro acido corrispondente; 2° nell'azione dell'acido o di un sale sopra un derivato dell'alcole; 3° nell'azione di un alcole sopra un altro etere composto o nella mutua decomposizione di due eteri composti.

L'azione dell'alcole direttamente sull'acido si compie in alcuni casi già coll'acido allungato ed alla temperatura ordinaria:

$$CH^3.OH + AzO^2.OH = H^2O + CH^3.O.AzO^2$$

$$C^2H^5.OH + HCl = H^2O + C^2H^5Cl$$

ma nella maggior parte dei casi si vuole temperatura e pressione elevata. La funzione della temperatura, della pressione, del tempo e della massa in queste eterificazioni è stata estesamente studiata da Berthelot e Péan de Saint-Gilles.

Digitized by Google

La formazione degli eteri aloidi ha luogo non soltanto cogli idracidi liberi, ma anche con tutti quei cloruri, bromuri e ioduri che si decompongono facilmente coll'acqua, specialmente i composti i quali rinchiudono tre e più atomi di cloro, bromo o iodio nella molecola, per es. i cloruri ecc. del fosforo, dell'antimonio, dello stagno, del ferro, ecc. Particolarmente si adoprano i composti del fosforo, per es.:

$$3C^5H^{11}.OH + PhBr^3 = 3C^5H^{11}Br + PhH^3O^3.$$

E ordinariamente non si impiega il bromuro o ioduro di fosforo puri, ma si aggiunge del fosforo ad una soluzione di bromo o iodio nell'alcole da trasformarsi. In tal caso i bromuri o ioduri di fosforo si decompongono coll'alcole, a misura ch'essi si formano.

Gli alcoli si decompongono in quasi tutti i casi colle anidridi e coi cloruri acidi, formando degli eteri per lo più già alla temperatura ordinaria:

$$C^5H^{11}.OH + (C^2H^3O)^2O = O\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^{30}\end{matrix}\right. + C^2H^3O.OH.$$

$$3C^2H^5.OH + Bo^2O^3 = Bo(C^2H^5)^3O^3 + BoH^3O^3.$$

$$C^2H^5.OH + C^7H^5O.Cl = O\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^7H^5O\end{matrix}\right. + HCl.$$

$$4CH^3.OH + SiCl^4 = Si(O.CH^3)^4 + 4HCl.$$

Nella decomposizione coi cloruri acidi si preferisce qualche volta di adoperare un alcolato alcalino invece dell'alcole.

Un metodo spesse volte applicato è l'azione dell'acido cloridrico sopra una soluzione bollente dell'acido nell'alcole corrispondente. La formazione dell'etere in tal caso deve spiegarsi colle equazioni seguenti:

$$\text{I. } C^2H^5.OH + HCl = H^2O + C^2H^5Cl.$$

$$\text{II. } C^2H^5.Cl + C^7H^5O.OH = C^7H^5O.O.C^2H^5. + HCl.$$

Gli eteri aloidi si decompongono anche direttamente cogli acidi ad alta temperatura, ma meglio si adopera un sale argentico, ed appunto questo metodo viene spesse volte impiegato cogl'ioduri o bromuri alcolici:

$$C^5H^{11}I + C^4H^7AgO^2 = AgI + C^4H^7(C^5H^{11})O^2.$$

La formazione degli eteri mediante distillazione dell'acido o di un suo sale coll'alcole ed acido solforico deve spiegarsi colla formazione intermedia di un bisolfato alcolico, come più sopra è stato esposto per l'azione dell'acido cloridrico.

Gli eteri di alcuni acidi, per es. il silicico e il borico, vengono decomposti da altri acidi ad alta temperatura e l'etere borico specialmente è stato proposto per la formazione di eteri in casi speciali.

$$Bo(C^2H^5)^3O^3 + 3C^2H^3O.OH = Bo(OH)^3 + 3C^2H^3(C^2H^5O^2.$$

Spesse volte l'etere di un acido, riscaldato sotto pressione con eccesso di altro alcole, dà luogo alla formazione dell'etere di quest'alcole. In questi casi si stabilisce sempre uno stato d'equilibrio tra i due alcoli e l'acido.

Gli alcoli bivalenti formano *due*, e gli alcoli trivalenti *tre* eteri composti, ed in questi casi esiste anche la possibilità di introdurre in una stessa molecola di alcole i residui di acidi differenti, di formare cioè degli eteri composti misti.

Da altra parte negli acidi bi- e tri-valenti gli ossidrili possono essere o tutti o in parte sostituiti da radicali alcolici, ed ogni acido polivalente forma perciò con ogni alcole un numero di eteri eguale al numero di ossidrili che esso rinchiude. Per quegli acidi nei quali la valenza esprime nel tempo stesso la basicità, gli eteri si formano coi metodi generali i quali sono stati esposti più sopra. Se soltanto una parte dell'idrogeno ossidrilico di questi acidi è sostituita da radicale alcolico, allora l'etere possiede ancora delle proprietà acide, come per es:

$$\underbrace{SO^2\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH.\end{matrix}\right.}_{\text{ac. etilosolforico}} \quad \underbrace{PhO\left\{\begin{matrix}O.CH^3\\O.CH^3\\OH.\end{matrix}\right.}_{\text{ac. dimetilo-fosforico}} \quad \underbrace{C^2O^2\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH.\end{matrix}\right.}_{\text{ac. etilossalico.}}$$

Questi eteri si ottengono in molti casi coll'azione diretta dell'acido polibasico sugli alcoli. Essi possono essere paragonati ai sali acidi.

Negli acidi la cui valenza è maggiore della basicità soltanto gli eteri corrispondenti a quest'ultima possono essere preparati coi metodi generali citati. Così, per esempio, l'acido salicilico $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, trattato in soluzione alcolica bollente col gas cloridrico, dà soltanto l'etere $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O.C^2H^5\end{matrix}\right.$; ma si può anche sostituire l'altro ossidrile, se prima si sostituisce l'idrogeno col potassio e se si fa poi agire l'ioduro d'etile sul composto potassico:

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OK\\CO^2.Et\end{matrix}\right. + CH^3I = KI + C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.CH^3\\CO^2.Et\end{matrix}\right.$$

Si vede che questo metodo corrisponde alla formazione degli eteri alcolici per l'azione degl'ioduri alcolici sugli alcolati alcalini.

Gli eteri composti vengono decomposti dagli alcali caustici più o meno concentrati, sia a temperatura ordinaria o all'ebollizione, in soluzione acquosa o in quella alcolica. Questa decomposizione si chiama la *saponificazione* degli eteri, termine preso dalla formazione dei saponi, mediante l'azione degli alcali sugli eteri glicerici degli acidi grassi:

Digitized by Google

$$\underbrace{C^3H^5\left\{\begin{matrix}O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\\OH.\end{matrix}\right.}_{\text{distearina}} + 2KHO = \underbrace{C^3H^5(OH)^3}_{\text{glicerina}} + \underbrace{2C^{18}H^{35}KO^2}_{\text{stearato potassico.}}$$

Se l'alcali si adopra in soluzione acquosa o alcolica, allora agisce soltanto sugli eteri composti corrispondenti alla *basicità* degli acidi, e lascia intatti i radicali alcolici che non si trovano nei carbossili (CO.OH). L'azione degli idracidi ad alta temperatura opera, al contrario, spesse volte sopra i radicali alcolici di quest'ultima specie e decompone molto più difficilmente gli eteri composti corrispondenti alla basicità. La potassa fusa agisce spesse volte, decomponendo, sugli eteri che resistono alla sola soluzione; trasforma, per esempio, l'acido anisico $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right.$ in acido parossibenzoico $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH.\end{matrix}\right.$ Mentrecchè la soluzione anche concentrata forma soltanto anisato potassico.

ETEROCLINO (sin. *Marcellina*) (*chim. miner.*). — Varietà di braunite (sesquiossido di manganese), che forma uno dei minerali prevalenti della miniera manganesifera di San Marcello in Piemonte. Non è braunite pura; generalmente è finamente cristallina, o granulare, unita al manganepidoto, al calcare, al quarzo, ecc. Analisi di Damour:

Mn^2O^3	66,68
Fe^2O^3	10,04
MnO	8,79
FeO	1,30
CaO	1,14
MgO	0,26
SiO^2	10,24
	98,45

ETEROLITI (*farm.*). — Sono le tinture eteree, e si preparano facendo disciogliere le sostanze medicinali nell'etere di una data densità, la quale fu stabilita di 0,76 pel densimetro, ossia di 56° per l'areometro di Baumé (*vedi* ETERE, *farm.*).

Comunemente per gli eteroliti si usa l'etere comune in mescolanza con una data quantità di alcole di 90° centesimali, tanto da risultarne il grado indicato; tuttavolta, per un caso solo si preferisce l'etere acetico, ed è per la tintura di cantaridi.

Ad avere l'etere per le tinture di una composizione che sia costante, si fa un misto di 712 parti di etere puro e di 288 p. di alcole di 90° centesimali. Ciò non toglie che, avendosi un dato etere commerciale, già purificato, e da cui fu sottratta l'acqua col mezzo del carbonato di potassa secco, dopo conosciutane la densità, e perciò le proporzioni relative di etere puro che contiene e di alcole di 98° centesimali (quale rimane dopo l'azione disidratante del detto carbonato), non si possa convenientemente ridurre alla composizione normale, mercè addizioni di alcole o di acqua, seguendo le indicazioni fornite dal Soubeiran (*vedi* ETERE, *farm.*).

Gli eteroliti si preparano mediante la soluzione semplice, quando le sostanze da incorporarvi siano solubili per intero nell'etere; tale è il caso della canfora, dell'iodio, del fosforo e del percloruro di ferro. Si adoperano comunemente 4 parti di etere per 1 p. della sostanza, quando non si tratta di una materia troppo attiva, come l'iodio, il fosforo, ecc. Si procede poi per macerazione se la sostanza non è solubile che parzialmente, quali sono il balsamo del Tolù, l'ambra, il castoro ed il muschio.

Per gli altri casi, cioè quando il residuo insolubile rimane abbondante, si preferisce la lisciviazione col metodo dello spostamento, scacciando l'ultimo macerato etereo col sussidio dell'acqua; così facendo si perde ben poco di etere, perchè l'acqua vi si mischia appena. In questo caso le proporzioni tra l'etere e la sostanza da esaurire sogliono essere tenute tra 5 parti di etere ed 1 p. della sostanza, di guisa che 1 grammo dell'eterolito contenga le parti solubili di 20 centigrammi di essa.

Una delle avvertenze da osservare riguardo agli eteroliti è quella, che una parte del solvente si disperde per la sua somma agevolezza a volatilizzare; di modo che fa d'uopo misurarne il volume dopo averli preparati, e poscia aggiungervi tanto etere quanto basta per ridurli al volume occorrente.

L'etere quando agisce sulle sostanze vegetali ne scioglie le materie grasse, la clorofilla, gli olii essenziali, le resine, ed un certo numero di principii attivi di natura propria. Laonde se la pianta, di cui si fa l'eterolito, contenga materie resinose attive, solubili nelle grasse, ed altri principii immediati, forniti di virtù terapeutica e solubili nell'etere alcolico, non è da dubitare che il preparato non torni efficace; ma qualora si sappia che tali principii non siano di tale natura o non trovino condizioni favorevoli per la loro soluzione, le tinture eteree non possono considerarsi come medicamenti utili, e sono perciò da abbandonare.

Gli eteroliti più usuali sono quelli di digitale, cicuta, belladonna, giusquiamo, aconito e castoro.

ETEROMERITE (*chim. miner.*). — Varietà d'idocrasia, che si trova a Slatoust (Urali), analizzata da Hauer:

SiO^2	36,59
Al^2O^3	22,25
Fe^2O^3	5,07
CaO	34,81
H^2O	0,55

Digitized by Google

Si trova in cristalli prismatici, di colore verde di olio, e possiede i caratteri specifici dell' idocrasia propriamente detta.

ETEROMORFI CORPI (*chim. miner.*). — Nelle precedenti considerazioni di cristallografia generale avvertesi (vol. v, pag. 205), che mentre *una data sostanza può presentare differenti forme cristalline*, può, d'altronde, *la medesima forma cristallina essere presentata da sostanze differenti*. Consiste in quest'ultimo fatto, per se stesso notevolissimo, ciò che dicesi *eteromorfismo;* ed i corpi *eteromorfi* sono perciò tutti quelli che, più o meno differenti nella chimica composizione, offrono tuttavia forme cristalline identiche, o con valori angolari grandemente vicini fra loro, nelle incidenze caratteristiche.

Hermann diede il nome di *eteromeria* al fatto dell'aggregazione cristallina di sostanze eguali per forma, *atte a produrre costituzioni chimiche differenti;* Delafosse chiamò invece *plesiomorfia* questa medesima condizione. Vedremo più avanti che si dicono *isomorfi* ed *omeomorfi* i corpi che, possedendo eguale tipo di cristallizzazione, sono dotati eziandio dello stesso tipo di composizione chimica, e possono perciò sostituirsi gli uni agli altri nella generazione di un determinato composto, associarsi gli uni agli altri, e senza proporzione definita, nella produzione di una cristallizzazione complessa.

Non è difficile d'incontrare nel regno minerale qualche istruttivo esempio di eteromorfia; sono, diffatti, assai numerosi i composti cristallizzati con forme geometricamente identiche, o caratterizzate da eguali incidenze negli angoli diedri omologhi della forma primitiva, ma diversamente costituiti nelle loro molecole chimiche. Tutte le specie isometriche, e quelle specialmente aventi lo stesso modo di sfaldatura, sono eteromorfe; così il diamante, lo spato fluore, l'acido arsenioso, la magnetite, la zinguelina, ecc., che cristallizzano in ottaedri con sfaldatura ottaedrica; così la galena, il sal marino, la farmacosiderite, la periclasia, ecc., che assumendo, (meno l'ultima), la forma generalmente cubica, hanno pure cubica la loro sfaldatura. Tutti i metalli di cui conosconsi le forme cristalline sono isometrici, e perciò sarebbero pure eteromorfi, meno forse lo stagno. Lo stesso può dirsi a proposito di moltissime cristallizzazioni dimetriche ed esagonali e riconoscere fra loro eteromorfe le sostanze tetragonali: silicato di zirconia, fosfato d'ittria e silicato idrato di torina, la braunite e la calcopirite; non che le sostanze romboedriche: susannite (solfato di piombo, con cloruro dello stesso metallo, R : R = 94°), quarzo (silice pura, R : R=94°, 15'), cabasia (silicato idrato di allumina, calce, ecc., R : R = 94° 46'), nelle quali vedesi differire solamente di pochi minuti di grado il valore caratteristico della forma primitiva, romboedrica, comune.

La serie dei corpi eteromorfi verrebbe peraltro singolarmente accresciuta ed il fatto della eteromorfia acquisterebbe una ben più alta importanza qualora per formare quella serie medesima non si esigesse l'assoluta identità delle forme cristalline, o la piena coincidenza dei valori angolari omologhi nei rispettivi poliedri delle varie sostanze. Trattando dell' isomorfismo vedremo quanto opportunamente siasi convenuto di ammettere nella categoria delle *isomorfe* quelle sostanze che, possedendo analogo tipo di composizione, pure offrivano forme cristalline analoghe, ma con differenze anche di più gradi nelle incidenze delle faccie sugli angoli diedri caratteristici; solo si propose il nome di *omeomorfismo*, per questa condizione, frequentissima di esempi, e perciò di grande importanza. Accettando, anche a proposito dell'eteromorfismo, questa transazione, diviene sommamente notevole il fatto che i valori angolari caratteristici delle forme primitive dei minerali meglio definiti *sono fra loro generalmente prossimi*, oscillando per la massima parte intorno ai valori angolari fondamentali di 90° e di 120°, quali sono inerenti alla simmetria dei sistemi isometrico, tetragonale ed esagonale; questo fatto può rilevarsi dal prospetto seguente:

Specie minerali trimetriche.

Condrodite	90°, 26'
Peridoto	90, 30
Eschinite	90, 34
Epsomite	90, 34
Goslarite	90, 42
Thompsonite	90, 42
Andalusite	90, 44
Stibina	90, 45
Wöhlerite	90, 54
Brevicite	90, 54
Natrolite	91, 00
Savite	91, 00
Bismutina	91, 30
Polimignite	94, 44
Armotoma	91, 46
Arseniomelano	91, 47
Scleroclasio	91, 47
Libethenite	92, 20
Olivenite	92, 30
Eucroite	92, 80
Lantanite	93, 30
Bournonite	93, 40
Pirolusite	93, 40
Diasporo	93, 52
Trifillina	94, 00
Göthite	94, 52
Cerussa	117, 13
Witherite	118, 30

Digitized by Google

Nitro	118°, 50'
Alstonite	118, 50
Clorite	119, 00
Liroconite	119, 20
Sternbergite	119, 30
Calcosina	119, 35
Geocronite	119, 44
Cimofane	119, 46
Jolite	119, 70
Miche	120, 00
Talco	120, 00
Eudnofite	120, 00
Portite	120, 00
Zinchenite	120, 39
Phillipsite	121, 00
Okenite	122, 00
Dufrenite	123, 00
Rammelsbergite	123, 00
Topazio	124, 19

Specie minerali monocline.

Plagionite	85°, 25'
Exantalose	86, 31
Achmite	86, 56
Pirosseni	87, 00
Borace	87, 00
Idromagnesite	87, 52
Ellagite	90, 00
Scolecite	91, 16
Lazulite	91, 30
Monaxite	93, 10
Crocoise	93, 44
Stilbite	94, 16
Wagnerite	95, 12
Azzurrite	99, 52

Linarite	119, 00
Hureaulite	119, 00
Freislebenite	119, 12
Zoizite	119, 66
Botriogeno	119, 56
Ortose	119, 45
Afanese	124, 00
Anfibolo	124, 00

Specie minerali tricline.

Fowlerite	86°, 11'
Paishergite	87, 38
Cianite	97, 04

Anortite	120, 30
Oligoclasio	120, 42
Albite	120, 47
Labradorite	121, 37

Riesce perciò molto verosimile che se i composti chimici cristallizzati, prodotti dai laboratorii, venissero diligentemente studiati in ordine alle loro vere forme cristalline, e ne venissero rigorosamente determinate col goniometro le forme primitive, si avrebbe ampia conferma del fatto adesso notato, mentre si coordinerebbe una buona volta la storia chimica di quei composti medesimi alle condizioni di assestamento meccanico e strutturale, ciò che finora fecesi quasi per eccezione, e che d'or innanzi non può, in alcun modo, venir trascurato.

Tenendo conto dell'eteromorfismo delle sostanze naturali o artificiali che esse sieno, si può comprendere con facilità, in un gran numero di casi, il meccanismo dell'associazione e della solidarietà reciproca di due o più differenti composti chimici nel costituire un complesso perfettamente omogeneo e cristallizzato, nel quale tuttavia ciascun singolo composto conserva la propria individualità, dando luogo alla modalità di composizione molecolare che recentemente si disse « Associazione poligenica » (vol. II, pag. 618).

Si concepisce agevolmente, per es., come l'acqua, in un campo di azioni molecolari, cristallogeniche, attivatesi sopra certe date sostanze, ed ivi acquistando lo stato di solidità, anche a temperature ambienti superiori a 0°, possa coordinarsi all'assettamento cristallino di ben molti e svariati composti, funzionandovi da elemento di cristallizzazione (*acqua di cristallizzazione*), in quanto che il valore angolare, caratteristico della sua forma fondamentale, è di 120°; tanto più se tengasi conto altresì del fatto, che anche nei tipi poliedrici del primo sistema, monometrico, regolare, quali il cubo, l'ottaedro, il rombododecaedro, si trovano inerenti alla loro simmetria le sezioni esagone regolari, con il valore caratteristico di 120°, nei sei angoli ottusi del loro perimetro (1).

Crediamo opportuno di richiamare in questo argomento il fatto osservato già dal prof. A. Scacchi, della così detta *polisimmetria*; il qual fatto consiste nella diversità che bene spesso si avverte fra i valori angolari omologhi di una data e medesima sostanza, sebbene entro limiti generalmente ristrettissimi. Così, per es., il carbonato di calce produce, cristallizzando, della calcite con prismi esagonali di 120°, e dell'aragonite con prismi di geminazione o di ag-

(1) Queste sezioni esagonali si ottengono dall'esaedro, o cubo, con piani che tagliano perpendicolarmente a per metà un asse che unisca due angoli opposti di questa forma; dall'ottaedro, con piani paralleli ed intermedii a due faccie opposte, pur parallele; dal rombododecaedro, con piani normali ad una zona di sei faccie, scelta a piacere fra le quattro simili, ma diversamente orientate, che in tale poliedro facilmente si avvertono. (Bombicci).

Digitized by Google

gregazione con 116°,10'.... 121°,55'; la quale correlazione conduce il prof. Scacchi a riguardare come *di-simmetrico* il carbonato di calce anzichè *dimorfo;* come pure, esistendo incidenze eguali o molto prossime fra certe forme isometriche ed altre esagonali (per es., fra l'esaedro ed i romboedri nei quali R : R è vicinissimo a 90°), ne conseguirebbe che talune sostanze, le quali assumendo le une e le altre si definiscono tuttora siccome *dimorfe*, potrebbero ritenersi invece semplicemente *polisimmetriche*.

Si rileva da tutto questo, che per il prof. Scacchi la polisimmetria sarebbe indipendente affatto dalle divisioni che col nome di sistemi si ammettono nella serie delle forme cristalline, potendo dipendere appunto da essa il riferimento di una medesima sostanza a due differenti sistemi. Del resto, la tenuità delle differenze angolari che nel massimo numero dei casi scorgesi fra le forme derivate, per polisimmetria, da un dato composto cristallizzato, sembra molto bene paragonabile a quell'analoga tenuità di grado nelle oscillazioni delle faccie in un medesimo cristallo, attorno alla loro posizione normale, stabilita dalla legge di razionalità, oscillazioni riconosciute possibili e frequenti nei cristalli dallo stesso illustre scienziato nominato poc'anzi. Il prof. Scacchi chiamò *poliedria delle faccie* il fenomeno di quelle stesse oscillazioni, e dalle belle osservazioni pratiche che instituì sopra di esso ne emerge, sia per il cristallografo, sia per il chimico, un criterio certo della loro non secondaria importanza.

ETEROMORFITE (*chim. miner.*). — Sembra che questo singolare solfuro sia una varietà capillare della jamesonite. Si presenta in delicatissimi filamenti, quasi invisibili talvolta per la grande tenuità, o in masse quasi cotonose, di aspetto metallico, di color grigio azzurrognolo, d'ordinario in associazione coi solfuri di piombo, di zinco, di rame, ecc. I Tedeschi chiamano *Federerz* questo minerale. Si trova in eleganti esemplari nella miniera del Bottino presso Serravezza (Toscana), oltre che in molte altre miniere di altre località, come quelle di Wolfsberg (Hartz), di Andreasberg, di Clausthal, di Freyberg, di Schemnitz, e di Chonta nel Perù.

Un'analisi del prof. Bechi dà per la varietà finamente capillare del Bottino:

S	18,39
Sb	30,19
Pb	47,68
Fe	0,26
Cu	1,11
Zn	1,08
	98,71

Nella detta miniera accompagna la galena, la blenda e la calcopirite cristallizzata, cui si uniscono la calcite e il quarzo, la meneghinite, la boulangerite, derivandone esemplari di singolare eleganza, e molto interessanti per lo studio.

ETEROSITE (*chim. miner.*). — Varietà di trifillina (fosfato di ferro, litio e manganese), amorfa o lamellare, di color verde azzurrognolo, talvolta violetto, e con apparenza metalloide, accresciuta dall'azione dell'aria. Durezza = 5,5... 6; peso specifico 3,52. Solubile negli acidi, con residuo di silice. Si fonde al cannello in smalto con apparenza metalloide. Si trova nella pegmatite di Limoges (Francia). Ne segue l'analisi del Dufrénoy:

PO^5	41,77
FeO	34,89
MnO	17,58
H^2O	4,40
SiO^3	0,22
	98,86

ETILDIACETICO ACIDO, $C^6H^{10}O^3$ (*chim. gen.*). — Fu scoperto e studiato da Geuther. Allorquando si prende etere acetico puro, bollente a 72°,68, e si scalda con sodio in corrente d'idrogeno, se ne ha un composto bruno e scilopposo, il quale per raffreddamento si rappiglia in massa cristallina, che si fa ricristallizzare dall'alcole assoluto. È un sale sodico, avente per formola $C^6H^9NaO^3$. Si lava con etere e si tratta con corrente di gas acido cloridrico secco, scaldando alquanto affine di far deporre il cloruro di sodio. Si distilla, si lava il prodotto distillato, si secca sul cloruro di calcio e si rettifica. Colla rettificazione se ne hanno separati dell'etere acetico che bolle a 72° circa, dell'acido etildiacetico che bolle a 180°,8, e in ultimo l'acido deidracetico (*vedi*) che bolle a 260°.

Si può anche operare (e torna meglio) aggiungendo al sale di soda una quantità piccolissima di acqua, aggiungervi una proporzione calcolata di acido acetico cristallizzabile, ed agitare con etere, il quale discioglie l'acido etildiacetico.

Oppure si può scaldare il detto sale di soda a 180°, con una corrente di anidride carbonica; l'acido etildiacetico distilla.

È un liquido incoloro, che bolle a 180°,8 (corretto), della densità di 1,03 a 5°; di odore di fragole, solubile in parte nell'acqua, la quale n'arquista la proprietà di tingersi di viola col percloruro di ferro. Distillato a 150° con acqua, e trattato cogli alcali e gli acidi forti, si decompone in acido carbonico, acqua ed acetonio.

Etildiacetato di soda, $C^6H^9NaO^3$. — Si disse già per qual modo si produca. La sua formazione dall'etere acetico col sodio è rappresentata dalla equazione:

Digitized by Google

$$\underbrace{2(C^2H^3O^2,C^2H^5)}_{\text{etere acetico}} + 2Na = \underbrace{C^6H^9NaO^3}_{\text{etildiacetato di sodio}} + \underbrace{C^2H^5NaO}_{\text{etilato di sodio.}} + H^2$$

Trattato coll'ioduro di metile o con quello d'etile, ingenera dell'ioduro di sodio ed etilacetato di metile od etilacetato di etile.

E. Caventou fa giustamente osservare che non può considerarsi come un sale puro, dacchè nella sua decomposizione col mezzo dell'acido cloridrico non si comprenderebbe come dia origine ad acido deidracetico.

Etildiacetato di barita. — Si prepara coll'acido etildiacetico e la barita. Si pone a seccare nel vuoto, d'onde si ha in massa incolora e trasparente.

Etildiacetato di rame. — Si ottiene dal sale di barita col mezzo dell'acetato o del cloruro di rame. Cristallizza in aghetti microscopici di colore verde pallido, splendenti, insolubili nell'acqua, e che deflagrano col calore. Comunemente è misto con carbonato di rame. Bollito con acqua, si decompone; scaldato rapidamente, si fonde e fornisce un sublimato bianco e cotonoso che non fu analizzato.

Etildiacetato d'argento. — Sale alterabilissimo.

Etildiacetato di metile, $C^7H^{12}O^3$. — Si ottiene facendo agire l'ioduro di metile sull'etildiacetato di soda. Liquido che bolle a 106°,8.

Etildiacetato di etile, $C^8H^{14}O^3$. — Si scalda per tre giorni a 160° una mescolanza del sale di soda coll'ioduro di etile. Liquido che bolle tra 195 e 196°, e che si colora in azzurro col percloruro di ferro. Trattandolo coll'ammoniaca concentrata dà origine ad un composto solubile nell'acqua $C^8H^{11}AzO^2$, e ad altro insolubile $C^8H^{15}AzO^2$.

Il composto solubile è inodoro, solubile nell'alcole e nell'etere oltre l'acqua; si fonde a 90° e si sublima a 100° in lunghi aghetti feltracei. È l'ammide dell'acido etildiacetico:

$$C^6H^{10}O^3 + AzH^3 - H^2O = C^6H^9(H^2Az)O^2.$$

Il composto insolubile ha l'odore della menta; è solubile nell'alcole e nell'etere, non già nell'acqua; cristallizza in tavole appartenenti al sistema monoclino, fusibili a 59°,5, e può essere risguardato come l'ammide etilica dell'acido etildiacetico:

$$C^6H^{10}O^3 + AzH^3 + C^2H^5 - H - H^2O = C^6H^8(C^2O^5)(H^2Az)O^2.$$

Frankland e Duppa ottennero i due eteri, il metilico e l'etilico, dall'acido etildiacetico facendo agire il sodio sull'etere acetico misto coll'ioduro di metile; e li rappresentarono colle formole:

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^4H^7\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2 \quad \text{e} \quad \left.\begin{matrix}CO''\\C^5H^9\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2.$$

Trattandoli coll'acqua di barita danno origine a carbonato di barita, ad alcole ed ai composti C^4H^8O e $C^5H^{10}O$; il primo dei quali fu da Geuther considerato come *metilacetone*, ed il secondo come *dimetilacetone*.

ETILDICROTONICO ACIDO, $C^6H^{10}O^2$ (*chim. gen.*). — Frankland e Duppa ottennero dall'acido dietilossalico, trattato col percloruro di fosforo, un acido cristallizzato in lunghi aghi incolori e poco solubili nell'acqua, solubili nell'alcole e nell'etere, fusibili a 39°,5, a cui imposero il nome di acido etilcrotonico. Colla barita dà origine ad un sale saponaceo.

Geuther e Wackenroder, facendo agire l'acido cloridrico sull'etere dietossalico a temperatura di 130 a 150°, non n'ebbero acido dietossalico, come avviene al grado di 100°, ma in ricambio due altri composti, insieme con cloruro d'etile, alcole ed anidride carbonica. Il liquido si divide in due strati, ed il superiore consta in parte di cloruro di etile. Si satura con soda lo strato inferiore e si distilla; il composto più volatile distilla coll'alcole, da cui può essere separato mediante il cloruro di calcio; si neutralizza il residuo alcalino mediante l'acido solforico e se ne ha un torbido, che si raccoglie a modo di un liquido oleoso, che poi si concreta in cristalli: in ultimo si distilla con acqua, nella quale si ritrova non disciolto.

Il composto più volatile corrisponde alla formola $C^5H^{10}O$; è incoloro; bolle a 101°; ha la densità di 0,811 a 11°,5; si scioglie facilmente nell'acqua; è neutro e non si combina coi bisolfiti alcalini. Sembra identico col propione che si ritrae dalla distillazione del propionato di bario.

L'altro composto ha la formola $C^6H^{10}O^2$, ed è identico o isomero soltanto coll'acido etilcarbonico di Frankland e Duppa. Cristallizza in lunghi aghi incolori, di odore speciale, fusibili a 41°,5, pochissimo solubili nell'acqua, solubili nell'alcole, nell'etere, nell'ammoniaca, nella barita e nella soda. Colla barita forma un sale cristallizzabile e solubile; coll'ammoniaca un sale cristallizzabile anch'esso, e che perde facilmente un poco di ammoniaca.

Geuther e Wackenroder ottennero il detto acido col percloruro di fosforo e l'acido dietilossalico.

ETILDIVALERICO ACIDO, $C^{12}H^{22}O^3$ (*chim. gen.*). — Fu scoperto da Geuther e Greiner, indi studiato più accuratamente dal secondo.

Quando si fa agire il sodio sull'etere valerico, o da solo od in soluzione nell'etere comune, vi si scioglie svolgendo poco idrogeno, e dopo qualche tempo se ne separa un sale cristallizzato e bianchissimo. A poco a poco il liquido ingialla, l'azione del sodio indebolisce, e quando è compiuta si distilla

Digitized by Google

l'etere aggiunto, si ripiglia con acqua il residuo, onde si separa un liquido oleoso, mentre si scioglie un sale sodico.

Si aggiunge in allora acido acetico alla soluzione e si dibatte con etere, che s'impadronisce dell'acido libero, e lo abbandona cristallizzato. Si fa ridisciogliere nell'alcole assoluto, d'onde per evaporazione si ha in grossi cristalli ed incolori.

Greiner tratta coll'etere il miscuglio grezzo del corpo oleoso e dell'acido; poi li disgiunge col mezzo dell'alcole bollente, che depone l'acido in cristalli, e ritiene in soluzione il corpo liquido.

L'acido così ottenuto cristallizza in tavole romboedriche e trasparenti, fusibili tra 125°,5 e 128°,5; distilla inalterato a 295°. Dopo la fusione o la distillazione ha l'aspetto di una massa amorfa, solubile nell'alcole e nell'etere, come è l'acido cristallizzato. Sembra che si modifichi quando è tenuto lungamente a temperatura elevata; si colora di giallo e trasuda goccioline oleose. È un acido debole. Fu nominato da Greiner *acido divalerene-divalerico*, ed ha per formola $C^{20}H^{34}O^3$, e sarebbe rappresentabile dalla formola di costituzione

$$C^5H^7(C^5H^9)^2,(C^5H^9O)O^2.$$

L'acido divalerene-divalerico forma diversi sali colle basi.

Il *divalerene-divalerato baritico* è incristallizzabile, e si prepara coll'acido libero e la base.

Il *divalerene-divalerato di rame* si prepara col sale baritico ed un sale di rame appropriato, per via di doppia decomposizione. È un precipitato fioccoso, di colore verde pallido, che nel disseccare incupisce e si agglutina. È fusibile ad 80° ed insolubile nell'alcole.

Il *divalerene-divalerato sodico* si ottiene coll'acido e la base. È solubile nell'acqua e nell'alcole, insolubile nell'etere, di reazione alcalina, decomponibile dall'acido carbonico. Forma precipitati copiosi e bianchi coi sali di zinco, di piombo e d'argento.

L'*etere divalerene-divalerico* si prepara facendo agire a 180° l'ioduro di etile col sale di soda. Bolle tra 250 e 280°. Il corpo oleoso che rimane sciolto nell'alcole d'onde cristallizzò l'acido precedente ha per formola $C^{12}H^{22}O^3$; secondo il Greiner

$$C^5H^8(C^5H^9O)(C^2H^5)O^2,$$

ed è un corpo di colore giallognolo, di poca fluidità a temperatura ordinaria, di odore sgradevole di valeriana, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere. Ha più forza acida dell'acido divalerene-divalerico.

L'acido etildivalerico, combinandosi colla *soda*, forma una massa resinosa, gialla, solubile nell'alcole, indecomponibile dall'acido carbonico; che anzi l'acido libero decompone il carbonato di soda. Versandone la soluzione nei sali di barita, di calce, di piombo, di zinco, v'ingenera precipitati resinosi; nei sali di rame dà un precipitato fioccoso che a poco a poco si fa granuloso e cristallino.

Oltre a quest'acido, nella reazione tra il sodio e l'etere valerico Greiner raccolse un altro prodotto oleoso, il quale, sottoposto a distillazioni frazionate, fornì tra 180 e 190° un liquido acido contenente il composto $(C^{10}H^{17})^2O$; fra 200 e 210° l'*etilamile valerale* $C^{12}H^{26}O^2$, liquido avente odore di frutta, della densità di 0,875 a + 13°; a 320° un corpo cristallizzabile, fusibile a 65°, solubile nell'alcole e nell'etere, dal primo dei quali può aversi cristallizzato, e della formola $C^{22}H^{44}O^5$; in ultimo, tra 250° e 300°, un olio bruno, miscibile coll'alcole e coll'etere, e della formola $C^{10}H^{18}O$. È il più copioso tra i prodotti accennati, e forse non diverso da quel corpo che fu ottenuto da Borodine facendo agire il sodio sul valerale.

ETILE, C^2H^5 (*chim. gen.*). — Gruppo monoatomico, il quale sussiste nell'alcole di vino e nei derivati, quali sono gli eteri, gli azoturi, i cloruri, gl'ioduri, ed altri composti dello stesso genere. Allorquando si aggredisca con agenti di ossidazione muta due atomi del suo idrogeno in cambio di un atomo di ossigeno, dando origine all'acetile:

$$C^2H^5 + O^2 - H^2O = C^2H^3O.$$

Allorquando l'etile è fatto libero, si addoppia e dà origine al dietile od etiluro di etile:

$$C^2H^5,C^2H^5 = C^4H^{10}.$$

Il dietile fu preparato per la prima volta da Frankland, facendo agire lo zinco sull'ioduro di etile; si forma eziandio col butilene nella reazione tra il cloruro di zinco e l'alcole butilico, e si riscontra in istato naturale nei petrolii d'America, come fu osservato da Cahours e Pelouze, i quali l'ebbero nella parte più volatile dei petrolii stessi.

Per preparare il dietile si prende dell'ioduro di etile puro, e si scalda con zinco granulato finamente a 150°, entro una canna di vetro di Boemia, molto resistente e suggellata a lampada, operando in bagno di olio. Dapprima s'introduce lo zinco granulato per uno degli estremi del tubo che ancora è aperto, poscia si piega il tubo due volte ad angolo retto; vi si versa l'ioduro d'etile, si scalda ad ebollizione, si lascia raffreddare e si estrae l'aria che vi rimane col mezzo di una tromba; si suggella a lampada l'estremo aperto, e s'immerge nel bagno d'olio. La decomposizione incomincia a circa 100°, con che si depongono dei cristalli bianchi in mezzo ad un liquido mobile e scolorito, e che consta di dietile condensato, d'ioduro d'etile e d'etilene. Estratto il tubo dal bagno d'olio, si lascia raffreddare, indi si immerge in una mescolanza di ghiaccio e sale per uno degli estremi, tuffando l'altro in bagno d'acqua

Google

L'etilene e l'ioduro di etile essendo più volatili del dietile, escono pei primi non appena si apre il tubo, per cui si raccolgono a parte, raccogliendo poi con altra campana l'altro gas, quando si vede che il suo sprigionare è divenuto più lento e regolare. Il dietile che è nella seconda campana contiene in mescolanza dell'etilene e dell'ioduro d'etile indecomposto, da cui è liberato col mezzo dell'anidride solforica e del bisolfito di potassa.

La reazione tra l'ioduro d'etile e lo zinco si compone di tre reazioni diverse. Dapprima lo zinco si impossessa dell'iodio e rende libero l'etile:

$$2C^2H^5I + Zn'' = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\} + Zn''I^2.$$

Durante la decomposizione accennata s'ingenera ancora dello zincoetile:

$$2C^2H^5I + 2Zn'' = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\} Zn'' + Zn''I^2.$$

Fra lo zincoetile formatosi e la parte dell'ioduro di etile non decomposta succede la terza reazione, per cui hanno nascimento idruro d'etile ed etilene:

$$2C^2H^5I + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\} Zn'' = 2\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\} + 2C^2H^4 + Zn''I^2.$$

Frankland ottenne il dietile anche per altra maniera. Si versano alcune goccie d'ioduro di etile entro pallone che contiene del mercurio e si espone al sole, ovvero si fanno giungere i raggi solari con uno specchio parabolico sull'ioduro d'etile nel punto ove tocca il mercurio. Il pallone dev'essere capovolto e turato, per cui il mercurio che discende al basso ne empia il collo. L'ioduro d'etile è decomposto, si forma ioduro di mercurio, e il pallone rimane pieno d'un misto gasoso di dietile, d'idruro di etile e di etilene, essendo questi due prodotti dallo sdoppiamento di una parte del dietile.

Il dietile è gasoso a temperatura ordinaria, scolorito, di un lieve odore etereo, di cui forse mancherebbe qualora fosse puro perfettamente. È infiammabile e arde di fiamma bianca e molto luminosa. Il suo peso specifico fu trovato $=2,00394$. Non è liquefacibile neppure a $-18°$ sotto la pressione ordinaria, ma diventa liquido a $+3°$ sotto la pressione di due atmosfere e mezzo, ed in tale stato è molto mobile, scolorito e trasparente, col punto di bollitura probabilmente a $-23°$ sotto la pressione ordinaria. È quasi insolubile nell'acqua, mentre si scioglie nell'alcole assoluto. A $14°,2$ e sotto la pressione di $744^{mm},8$ un volume di alcole assoluto ne scioglie 18,13 volumi, ma basta una piccola quantità d'acqua perchè lo sprigioni.

Un volume di dietile ha d'uopo di 6,5 volumi di ossigeno per abbruciare compiutamente, ma quando è misto con tanto di ossigeno che sia la metà del proprio volume e si faccia passare per ispugna di platino, rimane inalterato, purchè si operi a temperatura ordinaria; qualora poi si scaldi a blando calore, il platino si fa incandescente, si depone un poco di carbone e si svolge dell'acqua ed un gas, il quale è forse idrogeno protocarbonato.

Non è intaccato dall'acido solforico fumante, nè dall'acido nitrico, nè dall'acido cromico. Non reagisce coll'iodio e col solfo, neppure a calore moderato; al calor rosso ingenera col solfo dell'idrogeno solforato e depone del carbone. Nell'oscurità non agisce col cloro, ma esponendo la mescolanza dei due gas alla luce diffusa, si forma un liquido scolorito. Schöyen trovò che tra il cloro e il dietile s'ingenera del cloruro di butile $C^4H^{11}Cl$, trasformabile in acido butirrico ordinario. Col bromo dà origine al bromuro $C^4H^{10}Br^2$, avente il punto di bollitura tra 155 e 162°.

Il dietile è identico coll'idruro di butile che fu ottenuto da Berthelot per la riduzione dell'acido butirrico.

Quando l'etile s'incontra in istato nascente con altri idrocarburi alcolici, si addoppia in modo da ingenerare dei prodotti i quali corrispondono al dietile in cui un atomo dell'etile è surrogato da un atomo dell'altro idrocarburo, per cui si formano l'etileallile, l'etileamile, ecc. ecc.

ETILE (BROMURO DI), C^2H^5Br (sin. *Etere idrobromico* o *bromidrico*) (*chim. gen.*). — Fu scoperto da Serullas nel 1827, e studiato da Loewig, Pierre, Berthelot, Personne ed altri. Piglia nascimento dall'azione del bromo e da quella dell'acido bromidrico o del bromuro di fosforo sull'alcole. Nacquet osservò che s'ingenera eziandio tra i vapori di bromo e l'etilato di sodio, e Berthelot dall'etilene coll'acido bromidrico.

Serullas l'ottenne da 40 parti di alcole di 38° B. versato in istorta tubulata, a cui aggiunse una parte di fosforo e poi gradatamente da 7 ad 8 parti di bromo. La mescolanza si scalda, si formano acido bromidrico ed acido fosforoso; si distilla a blando calore, si raccoglie l'etere bromidrico separandolo dall'acqua, e se il distillato ha reazione acida, si disacidisce con una piccola quantità di potassa.

Loewig lo preparò aggiungendo gradatamente dell'alcole assoluto, in apparecchio distillatorio, ad una triplice quantità di bromo, e scaldando fin verso la fine della distillazione. Il liquido distillato si divide in due strati, l'inferiore dei quali è di bromuro di etile con piccola quantità di bromuro di carbonio e di bromo libero. Si libera dal bromo con un poco di potassa e dal bromuro di carbonio colla distillazione. Stando a De Vry, si riuscirebbe a prepararlo facilmente distillando 4 parti di bromuro di potassio in polvere con 5 parti di una mescolanza in cui si contengano acido solforico ed alcole nella proporzione di due parti del primo per una del secondo.

Ma, fra i diversi processi, quello che si reputa migliore fu insegnato da Personne. Si prendono

29 OTT 1872

by Google

40 grammi di fosforo rosso e s'introducono in apparecchio distillatorio con 150 a 160 grammi di alcole assoluto, indi si aggiungono 100 gr. di bromo. Il bromo dev'essere versato con lentezza e l'apparecchio dev'essere raffreddato di continuo per diminuire la violenza della reazione. L'apparecchio deve portare un lungo tubo a riflusso, affinchè i vapori che si vanno formando vi ricadano dentro. In appresso si distilla, si raccoglie il prodotto in recipiente raffreddato e vi si aggiunge dell'acqua che discioglie l'alcole e precipita il bromuro d'etile. Si separa dall'acqua per decantazione, si secca sul cloruro di calcio e si rettifica.

Il bromuro di etile è un liquido trasparente e scolorito, più pesante dell'acqua. La sua densità fu trovata = 1,40 da Loewig; ed 1,4733 a 0° da Pierre. La densità del suo vapore = 3,754; bolle a 40°,7 sotto la pressione di 0m,757. Serullas gli attribuisce un odore forte etereo e sapore acuto, e Loewig un sapore forte e sgradevolmente dolciguo, che lascia al palato un senso di bruciore. Inalandone il vapore, produce effetti anestesici simili a quelli del cloroformio. È poco solubile nell'acqua, ma si scioglie in qualsivoglia proporzione nell'alcole e nell'etere.

Conducendone i vapori entro canna scaldata al rosso-scuro, si scompongono in etilene ed in gas bromidrico; se il calore è più forte, anche l'etilene si scompone con posatura di carbone. Si accende difficilmente, ma quando è acceso arde di una bella fiamma verde e non fuliginosa, spandendo un forte odore di acido bromidrico. Non è intaccato dall'acido nitrico, nè dall'acido solforico concentrato, nè dal potassio. Reagendo coll'ammoniaca dà origine a bromidrato d'etilammina, di dietilammina, di trietilammina ed a bromuro di tetretilammonio. Coll'anilina ingenera del bromidrato di etilfenilammina. La potassa in soluzione alcolica lo saponifica ingenerandone bromuro di potassio ed alcole.

Quando si scalda a 170° entro tubi chiusi a lampada una mescolanza di bromo e di bromuro d'etile ne risultano diversi prodotti, fra cui dei bromuri di etilene, di cui si tratterà in ETILENE (BROMURO DI), e un bromuro di etile bromato, che ora descriveremo.

Bromuro di etilebromato, C^2H^4Br,Br. — Il liquido derivante dalla reazione del bromo sull'etere bromidrico a 170°, sottoposto a distillazione frazionata, fornisce il bromuro di etilebromato, raccogliendo la porzione che passa fra 110 e 112°. È un liquido della densità di 2,155, e che a lungo andare si trasforma in un isomero solido. Caventou, facendo agire su di esso una soluzione alcolica di acetato di potassa, ne ottenne una certa quantità di glicole diacetico, e ne dedusse che nella reazione una parte del bromuro di etilebromato si converte in bromuro di etilene, senza di che non si potrebbe spiegare la formazione del glicole diacetico.

Reboul riuscì a formare il bromuro di etilebromato facendo agire entro tubo chiuso a lampada l'etilene bromato sull'acido bromidrico. Questa reazione rimane chiarita qualora si consideri il bromuro d'etilebromato secondo la formola:

$$\begin{array}{c} CHBr^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

e l'etilene bromato come:

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CHBr. \end{array}$$

Per conseguenza, facendo reagire una molecola di etilene bromato ed una di acido bromidrico, per la loro aggiunzione può nascere il bromuro di etilebromato:

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CHBr \end{array}}_{\text{etilene bromato}} + \underbrace{HBr}_{\text{acido bromidrico}} = \underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHBr^2 \end{array}}_{\text{bromuro d'etilebromato.}}$$

ETILE (CIANURO DI) (*chim. gen.*). *Vedi* CIANIDRICI ETERI, vol. IV, pag. 324.

ETILE (CLORURO DI), C^2H^5Cl (sin. *Etere cloridrico o idroclorico*) (*chim. gen.*). — Composto che fu noto in istato impuro a parecchi dei vecchi chimici e specialmente da Rouelle, e la cui composizione fu fatta conoscere correttamente da Robiquet e Colins. Fu detto anche in altri tempi *etere marino*, *spirito di sale vinoso* ed *etere muriatico*.

Si forma in parecchi casi:

1° Per l'azione dell'acido cloridrico sull'alcole:

$$\underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{alcole}} + \underbrace{HCl}_{\text{ac. cloridrico}} = \underbrace{C^2H^5Cl}_{\text{cloruro di etile}} + \underbrace{H^2O}_{\text{acqua.}}$$

2° Per l'azione del percloruro di fosforo sull'alcole, con che si forma anche dell'ossicloruro di fosforo:

$$C^2H^3,OH + \underbrace{PhCl^3,Cl^2}_{\text{percloruro di fosforo}} = C^2H^5Cl + \underbrace{PhCl^3O}_{\text{ossicloruro di fosforo.}} + HCl$$

3° Della reazione del detto percloruro sul solfovinato di potassa; in tal caso si ingenera del cloruro di solforile (Nacquet):

$$2(PhCl^3,Cl^2) + \underbrace{SO^2\left\{\begin{array}{l}OC^2H^5\\OK\end{array}\right.}_{\text{solfovinato di potassa}} = C^2H^5Cl + 2(PhCl^3O) + KCl + \underbrace{SO^2\left\{\begin{array}{l}Cl\\Cl.\end{array}\right.}_{\text{cloruro di solfurile.}}$$

Digitized by Google

4° Allorquando parecchi cloruri, quali quelli di solfo, di alluminio, di bismuto, di zinco, i cloruri stannico e ferrico, antimonioso ed antimonico, platinoso e platinico, ecc. sono posti a reagire coll'alcole, il cloruro d'etile così ottenuto contiene sempre in mescolanza una certa quantità di ossido di etile.

5° Tra il cloro e l'ioduro d'etile; tra l'acido cloridrico e l'acetato di etile; tra l'ossido di etile e l'acido cloridrico in tubi chiusi a lampada e scaldati si ha formazione di cloruro di etile. Nel primo caso il cloro sposta direttamente l'iodio dall'ioduro d'etile; nel secondo l'acetato d'etile scambia l'atomo di etile che contiene coll'idrogeno dell'acido cloridrico, onde sono ingenerati acido acetico e cloruro di etile; nel terzo l'ossido di etile cede l'ossigeno all'idrogeno dell'acido cloridrico e si formano acqua e cloruro di etile.

6° Il cloro agendo sull'idruro d'etile C^2H^6, comunque questo sia stato preparato, dà origine a cloruro d'etile:

$$\underbrace{C^2H^6}_{\text{idruro d'etile.}} + Cl^2 = C^2H^5,Cl + HCl$$

Per prepararlo si procede con diverse maniere, conforme agli ingredienti che sono adoperati. Si può ottenere saturando dell'alcole assoluto o quasi col gas acido cloridrico, mantenendo freddissimo il recipiente in bagno continuo di acqua ghiacciata. Dopo la saturazione si distilla il liquido in bagno maria e si dirige il gas che si sviluppa in una boccia di lavamento contenente dell'acqua e mantenuta a temperatura di 25 a 30°. Da questa si fa passare il gas entro un condensatore circondato da un miscuglio refrigerante. L'etere cloridrico, essendo gasoso al di sopra di 13°, attraversa l'acqua senza condensarvisi e vi lascia l'alcole e l'acido cloridrico che seco trasporta, indi si fa liquido nel collettore refrigerato. In ultimo si deacquifica del tutto rettificandolo con acido solforico concentrato.

Un altro processo consiste nell'introdurre entro pallone 12 parti di sale marino, indi sopraversarvi una mescolanza di 5 parti di alcole e di 5 parti di acido solforico concentrato. Se la temperatura del laboratorio è superiore a 15° si può raccogliere il cloruro d'etile in istato gasoso entro campane poste nel bagno di mercurio.

Un terzo processo molto lodato consiste nel far agire il percloruro di fosforo coll'alcole concentratissimo, od anche assoluto. Si introduce il percloruro entro un fiasco avente un turaccio con due fori, in uno dei quali è innestato un imbuto di vetro a chiavetta che è pieno dell'alcole, e nell'altro vi è una canna piena di percloruro di fosforo per cui il prodotto è costretto a passare, dopo di che sbocca in una bottiglia a due colli con acqua lievemente alcalina, dalla quale feltra per tubi bicorni pieni di cloruro di calcio, e in ultimo si va a condensare in recipiente circondato di mescolanza frigorifera. L'alcole deve cadere dall'imbuto a goccia a goccia e ad intervalli, perchè fa d'uopo che si sospenda di tempo in tempo, finchè ogni reazione sia compiuta; il cloruro d'etile gasoso cede il vapor d'alcole trascinato al percloruro di fosforo che è nella canna susseguente, poi l'acido cloridrico all'acqua alcalina, poi l'umidità al cloruro di calcio dei tubi bicorni. Tutte le parti dell'apparecchio, meno il collettore, devono essere mantenute a temperatura di 25 a 30°, affine d'impedire la condensazione del cloruro di etile.

Una quarta maniera per ottenere il cloruro d'etile è quella in cui si fa agire l'idruro di etile col cloro. Si empiono palloni di vetro con volumi uguali di cloro e di idruro di etile e si tengono all'ombra; compiutasi la reazione, si fanno uscire i gas da ciascun pallone versandovi dell'acqua salata intiepidita, cioè tra 25 a 30°, e i gas si guidano a purificare e a condensarsi per un apparecchio disposto come fu detto precedentemente. È da notare che il cloruro di etile così ottenuto contiene sempre una piccola quantità di un prodotto clorato, da cui si deve separare per mezzo della distillazione frazionata.

È manifesto che il processo ora descritto non sarebbe da preferire per ottenere il cloruro di etile, e che per conseguenza fu indicato solamente come una curiosità scientifica. Da un litro di idruro di etile si raccoglie un grammo di cloruro.

Il cloruro di etile od etere cloridrico è un liquido incoloro a bassa temperatura; ha odore aromatico vivo, sapore dolcigno ed alquanto agliaceo. La sua densità è uguale a 0,874 a +5° (Thenard); a 0,920 a 0° (Pierre). Bolle a 11° sotto la pressione ordinaria atmosferica; altri dicono a 12°,5. La densità del suo vapore fu trovata = 2,219; il calcolo darebbe 2,235. Non si solidifica neppure a —29° (Thenard); stando a Loewig, diverrebbe solido a —18°. È combustibilissimo e arde di fiamma orlata di verde, svolgendo dell'acido cloridrico. Si scioglie per una parte in 50 parti d'acqua a 0° e si mescola in qualsivoglia proporzione coll'alcole.

Quando si fa passare per canna di porcellana al calor rosso, si sdoppia in etilene ed in acido cloridrico; a temperatura più forte depone del carbone e sprigiona idrogeno libero, gas delle paludi ed acido cloridrico. Scioglie lo zolfo, il fosforo, le materie grasse, gli olii volatili, parecchie resine e le materie coloranti.

Dirigendone i vapori nell'acido nitrico bollente si ingenera dell'acido cloridrico ed un poco di etere nitroso; coll'acido nitrico del peso specifico di 1,3 non dà reazione.

Ponendolo in contatto, in istato di vapore, coll'anidride solforica, è assorbito in grande quantità e ne piglia nascimento un liquido fumante, volatile a 130°, che distilla inalterato in parte, mentre il residuo si

Digitized by Google

imbruna e svolge del gas solforoso. Versando dell'acqua sul liquido fumante ne precipita un olio più denso di essa, di odore agliaceo, che provoca la lagrimazione, insolubile nell'acqua fredda, solubile nella calda con lieve decomposizione. È intaccato appena a freddo dagli alcali e loro carbonati, mentre a caldo l'azione è più viva. L'ammoniaca lo intacca e ingenera un composto organico cristallino in aghetti setacei (Kuhlmann).

Williamson, che determinò la composizione di tale acido, la espresse colla formola:

$$(SO^2)'' \begin{cases} OC^2H^5 \\ Cl \end{cases} = SO^3C^2H^5Cl.$$

Sarebbe un'etere-cloridrina solforica.

L'acido solforico concentrato assorbe pure il cloruro di etile gasoso, ma non ingenera quel prodotto oleoso che vedemmo separabile col mezzo dell'acqua. Stando a Thenard, non succederebbe reazione a temperatura comune; ma qualora si operi a calore piuttosto elevato si svolge dell'acido cloridrico, insieme con gas etilene e in ultimo con anidride solforosa (Boullay).

Il potassio agisce con forza sul cloruro di etile, sviluppando molto calore, onde una parte dell'etere volatilizza. Se si opera a freddo si forma una crosta bianca sul metallo, e togliendo questa di tempo in tempo si finisce per averlo trasformato tutto in una polvere bianca, che sottoposta a distillazione secca svolge dei gas combustibili e lascia un residuo carbonoso che si accende in contatto dell'aria. È solubile nell'acqua con isviluppo d'idrogeno, e il liquido contiene del cloruro di potassio. Dibattendo con etere il liquido acquoso, quello si impadronisce di una materia oleosa, la quale rimane come residuo quando si svapora l'etere nel vuoto, e che pure svanisce in vapore dopo certo tempo. Detta materia oleosa ha un odore suo speciale, un sapore saponaceo e bruciante, e piglia fuoco ardendo di fiamma splendente.

La polvere bianca consta di cloruro di potassio e contiene dell'idrogeno e del carbonio nelle proporzioni di C^2H^5, onde probabilmente è un etiluro di potassio o il *calietile* KC^2H^5.

La potassa in soluzione acquosa toglie una piccola quantità di cloro dal cloruro di etile ponendovi un tempo lungo. Se il vapore del detto cloruro è condotto per un tubo inclinato in una storta tubulata, contenente potassa liquida e calda, è decomposto per intero con formazione di cloruro di potassio e di alcole, avente l'odore e il sapore del rum.

Una soluzione alcolica e satura di potassa caustica decompone il cloruro di etile, fra 14 e 25°, più rapidamente che la potassa acquosa, con posatura di cloruro di potassio, dopo ventiquattr'ore; ma la decomposizione non è compiuta che a termine di una settimana. Quando s'introduce una mescolanza di potassa alcolica e di cloruro d'etile entro robusto tubo di vetro chiuso a lampada, e si scalda a 100°, si depone del cloruro di potassio, e se ne ha un liquido che contiene dell'etere comune.

Facendo arrivare il vapore di cloruro d'etile entro canna scaldata a blando calore e contenente calce sodata e calce potassiata, si svolge del puro gas etilene, stando a Dumas e Stass, o del gaz delle paludi, stando a Mayer.

Una soluzione alcolica di solfidrato di potassa converte il cloruro di etile in mercaptano ed in cloruro di potassio; se sperimentasi col monosolfuro di potassio, si ottiene del solfuro di etile.

L'ammoniaca gasosa o sciolta nell'acqua non agisce che molto lentamente a freddo sul cloruro di etile, liquido od in vapore, sottraendogli del cloro. Da una mescolanza di un volume del cloruro in vapore e di due volumi di ammoniaca gasosa, scaldati con fiamma di lampada ad alcole, si ha tosto diminuzione di volume, posatura abbondante di sale ammoniaco, e svolgimento di gas etilene.

Con ammoniaca in soluzione eterea succede un'azione lenta; ma esponendo la mescolanza, in pallone turato, alla luce solare, allorchè la reazione comincia, depone cristalli di cloridrato di etilammina (Stas). Se il cloruro di etile è misto con tre volumi di alcole saturo di gas ammoniaco, e si scalda a 100° entro canna di vetro sigillata, se ne ha del cloridrato di etilammina in grande quantità, insieme con piccola quantità di cloridrati di dietil e tetretilammina (Grove).

Il cloruro di etile si combina con parecchi cloruri metallici.

Il *percloruro d'antimonio* ne assorbe i vapori con isviluppo di calore, e ne ingenera un liquido fumante all'aria, il quale, tenuto in atmosfera secca, finisce per convertirsi in massa cristallina, torna a liquefarsi col tempo, imbrunendo e deponendo cristalli di cloruro d'antimonio. Versando acqua nel liquido rimasto dalla prima cristallizzazione, si separa un olio bruno.

Il *cloruro stannico* fa come il percloruro di antimonio. Si sviluppa calore, si forma un liquido fumante, cristallizzabile in atmosfera secca, decomponibile dall'acqua in cloruro di etile inalterato, e con posatura di un corpo bianco (forse anidride stannica) quando il liquido sia stato preparato da qualche tempo.

Il *sesquicloruro di ferro* si combina, in atmosfera secca, col cloruro di etile, e produce un composto che cristallizza confusamente, e d'onde l'acqua precipita dell'idrato ferrico, e separa dell'etere cloridrico inalterato.

Il cloruro di etile non precipita in sulle prime il nitrato di argento; poscia, col tempo, v'ingenera un precipitato debole. Se tuttavolta si opera a 100° entro tubi chiusi a lampada, in allora la precipitazione succede compiuta.

Digitized by Google

Thenard annunziò che non precipita che lievemente il nitrato mercuroso, mentre Boullay assevera che lo precipita copiosamente e senza dilazione.

Azione del cloro sul cloruro di etile e prodotti che ne derivano.

Il cloro non agisce sul cloruro di etile se tenuto all'oscuro; alla luce diffusa avviene una lentissima reazione; alla luce diretta la reazione è vivissima, tanto che talvolta il liquido s'infiamma e depone del carbone. Ma se incominciasi l'azione colla luce solare, si continua nella diffusa e si compie colla solare, si riesce ad una serie di prodotti, i quali sono:

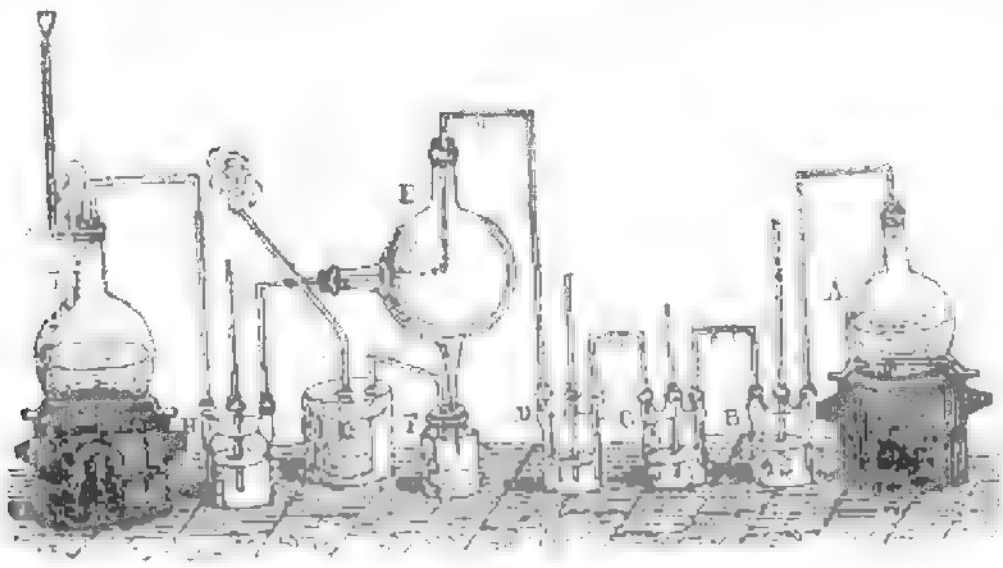
Il cloruro di etile monoclorato . . . . $C^2H^4Cl^2 = C^2H^3Cl,Cl$
Il cloruro di etile biclorato . . . . . $C^2H^3Cl^3 = C^2H^3Cl^2,Cl$
Il cloruro di etile triclorato . . . . . $C^2H^2Cl^4 = C^2H^2Cl^3,Cl$
Il cloruro di etile quadriclorato . . . . $C^2HCl^5 = C^2HCl^4,Cl$
Il cloruro di etile perclorato . . . . . $C^2Cl^6 = C^2Cl^5,Cl$.

Il derivato finale dell'azione del cloro sull'etere cloridrico è adunque percloruro di carbonio, cristallizzato, non diverso di quello a cui si riesce clorurando successivamente l'etilene; i tre derivati $C^2H^3Cl^3$, $C^2H^2Cl^4$, C^2HCl^5, sebbene abbiano la composizione dei dicloruri di etilene monoclorato, biclorato e triclorato, nondimeno ne differiscono per le proprietà, onde sono isomeri rispetto ai medesimi.

Cloruro di etile monoclorato (C^2H^4Cl,Cl. — Per prepararlo occorre un apparecchio particolare, quale fu descritto dal Regnault, che pel primo fece uno studio accurato dei prodotti diversi della reazione fra il cloro ed il cloruro di etile. Tale apparecchio è rappresentato dalla fig. 237.

A è un pallone in cui si versa dell'alcole saturo di gas acido cloridrico, oppure una mescolanza di alcole e di acido cloridrico del commercio molto fumante. Scaldando si svolge il cloruro di etile, che passa in forma gasosa a lavarsi nell'acqua di B, poscia nell'acido solforico concentrato contenuto da C, e indi nella boccia D, nella quale è acqua semplice come in B.

Figura 237.



I è un secondo pallone in cui è del perossido di manganese, ed entro cui si versa dell'acido cloridrico, affine di svolgere il cloro occorrente, che scende in H a lavarsi nell'acqua, d'onde sbocca nel pallone tritubulato E, incontrandosi nell'estremo del cannello opposto, annesso a D, e dal quale ha sfogo il cloruro di etile in vapore. La terza tubulatura del pallone E, che è volta a basso, entra per un turacciolo nella boccia F, e ivi depone la parte meno volatile del prodotto, mentre la parte più volatile continua in G, che è una boccia tenuta entro mescolanza frigorifera. Dal cannello terminale innestato nella gola di mezzo di G sbuffano fuori i gas non condensati.

Il pallone E nel quale s'incontrano i due gas deve essere esposto al sole almeno nel cominciamento della operazione, poichè allorquando abbiano principiato a reagire, continuano senza interrompere all'ombra, ed anche durante la notte. Fa d'uopo che il cloruro di etile sia in eccedenza rispetto al cloro; senza di che, qualora fosse deficiente, il cloro seguiterebbe a reagire sul primo prodotto e ne ingenererebbe altri più clorurati. Torna difficile di evitare la formazione del derivato biclorato, se non si procede all'ombra e allorchè si dura a lungo; ma essendo esso meno volatile, si raccoglie quasi tutto in F.

Il liquido contenuto in G dev'essere lavato con acqua e distillato sulla calce viva per disidratarlo e

Digitized by Google

privarlo dell'acido cloridrico; si gettano le prime goccie che passano, dacchè portano seco un poco di cloruro di etile non decomposto; si pone a parte anche l'ultimo quarto, in cui probabilmente si trovano dei prodotti più clorurati.

Qualora l'operazione seguiti per sette ad otto ore, si possono ottenere 250 grammi di cloruro di etile monoclorato.

Il quale è un liquido incoloro, trasparente, limpidissimo, del peso specifico di 1,174 a 17°. Bolle a 74°. La densità del suo vapore fu trovata =3,478; la teoria darebbe 3,420. È insolubile nell'acqua, miscibile in qualsivoglia proporzione coll'alcole e coll'etere. Ha sapore dolce e piperito, e per l'odore somiglia al liquore degli Olandesi.

La soluzione alcolica di potassa lo intacca a pena, perfino a caldo; e per questo (come per altri caratteri) differisce dal liquore degli Olandesi; tuttavolta nel residuo della distillazione si trova del cloruro di potassio ed una sostanza resinosa bruna. Può distillarsi sul potassio metallico senza che si alteri.

Beilstein avrebbe riconosciuto che il cloruro di etile monoclorato non diversifica dal cloruro di etilidene studiato da Wurtz, Frapolli e Geuther: ambedue hanno uguale la composizione; quasi non differiscono nel punto di bollitura; trattati col sodio danno origine, l'uno e l'altro, a cloruro d'aldeidene e ad una quantità di acetato. Tuttavolta incontrandovisi lievi discrepanze, queste si attribuiscono a traccie di qualche prodotto di sostituzione più elevata contenuto dal cloruro di etile monoclorato. Anche la potassa alcolica trasforma il cloruro d'etile monoclorato, coll'aiuto della pressione, in cloruro d'aldeidene.

Si può discernere dal liquore degli Olandesi, col quale è isomero, pel peso specifico minore, pel grado più basso di temperatura in cui entra in ebollizione, e perchè non è intaccato che difficilmente dalla potassa.

Cloruro di etile biclorato, $C^2H^3Cl^3$. — Allorquando si satura di cloro il cloruro di etile monoclorato, nulla avviene tranne che l'assorbimento copioso del gas, e il liquido si colora di un giallo intenso. Portandolo in appresso al sole, tosto succede reazione con violenza; si sprigiona gas acido cloridrico a torrenti, e talvolta il liquido è spruzzato fuori del vaso. Se facciasi cadere del cloruro d'etile clorato in ampio fiasco pieno di gas cloro ed esposto al sole, si formano cristalli di percloruro di carbonio con insieme tutti i prodotti intermedii di sostituzione.

Per ottenere il cloruro di etile biclorato, Regnault consigliò di procedere come segue:

Si versano da 600 a 700 c. c. di cloruro d'etile monoclorato entro un grande bicchiere cilindrico col piede e si coprono con uno strato d'acqua; si fa giungere al fondo del recipiente una corrente di cloro, e per altra canna si fanno passare i prodotti che volatilizzano entro un collettore refrigerato perchè vi si condensi il liquido che può distillare a cagione dell'inalzamento della temperatura. Si porta in appresso il bicchiere cilindrico al sole, od almeno in luogo ben rischiarato quanto vogliasi ottenere un prodotto meno clorurato, e si continua a far agire il cloro per due giorni all'incirca. Si distilla il liquido e si fraziona in due parti; si sottopone la prima a nuova azione del cloro e si mesce colla seconda. Si ridistilla il tutto insieme, ponendo in disparte il primo e l'ultimo quarto della distillazione, e tenendo conto del prodotto di mezzo che bolle a temperatura quasi costante. Si può in allora rettificarlo frazionatamente affine di conseguire un prodotto quasi puro, che è il cloruro di etile biclorato.

Tutte quelle parti che bollono ad un grado o più alto o più basso del suddetto, si tengono per preparare prodotti più clorurati, al qual effetto si versano successivamente nel bicchiere cilindrico, e si sottopongono a nuova azione nel cloro, cominciando dalle meno clorurate.

Quel liquido poi che volatilizza e si condensa nel collettore raffreddato durante l'azione del cloro deve essere conservato per preparare il percloruro di carbonio, essendo che, avendo distillato in un'atmosfera di cloro, consta di varii prodotti di clorurazione.

Il cloruro di etile biclorato ha un odore che somiglia a quello del monoclorato. Ha il peso specifico =1,372 a 16°. Bolle a 75°; la densità del suo vapore =4,530; la teoria darebbe 4,406. La potassa alcolica lo intacca appena, perfino a temperatura dell'ebollizione; nondimeno, qualora si ripetano su di essa le distillazioni, se ne ritrae del cloruro di potassio ed acetato di potassa:

$$C^2H^3Cl^2,Cl+4KHO=3KCl+C^2H^3KO^2+2H^2O.$$

Forse la reazione succederebbe più compiutamente qualora si operasse con pressione superiore all'ordinaria, e non differisce da quella che succede tra il cloroformio ed un alcali, onde se ne ha formiato alcalino. Il solfidrato di potassio non l'intacca.

Cloruro di etile triclorato, $C^2H^2Cl^4$. — Somiglia ai due precedenti per caratteri esterni. Ha il peso specifico di 1,530 a 17°; bolle verso 102°; la densità del suo vapore fu trovata =5,799, mentre il calcolo condurrebbe a 5,792. Con soluzione alcolica e bollente di potassa ingenera del cloruro di potassio senza che si formino altri prodotti ben distinti. Non è decomposto dal solfidrato di potassa.

Cloruro di etile tetraclorato, C^2HCl^5. — È malagevole che si ottenga puro. Quando si riuscì a conseguirlo di purezza sufficiente, mostra di possedere un peso specifico di 1,644, col punto di bollitura a 146°, e la densità del vapore =6,975 (la teoria darebbe 6,972). È intaccato più agevolmente che i pro-

Digitized by Google

dotti precedenti dalla potassa alcolica; svolgesi calore e si depone cloruro di potassio. Distillando, raccogliendo lo stillato e diluendo con acqua, se ne ha una materia oleosa. Col potassio non reagisce a freddo; procedendo a caldo avviene uno scoppio violento e si depone del carbone.

Cloruro di etile perclorato od essacloruro bicarbonico, C^2Cl^6. — Non differisce dal sesquicloruro di carbonio (vedi vol. III, pag. 771).

Etere cloridrico pesante. — Prodotto che si ottiene facendo gorgogliare del cloro nell'alcole assoluto, senza spingere l'operazione fino al punto da fornire del clorale: si lava il liquido ottenuto valendosi dell'acqua o della potassa.

Si può preparare eziandio col perossido di manganese e l'alcole saturato di acido cianidrico gasoso.

Non è un composto unico, ma risulta da una mescolanza di parecchi corpi, quali l'acetato d'etile, l'aldeide, il clorale, il cloruro di etile e fors'anco il cloruro di etilene.

Ultime ricerche sul cloruro di etile clorurato.

Le cose esposte fino ad ora sul cloruro di etile clorosostituito si riferiscono a quanto era noto in precedenza degli studii modernissimi di Geuther e Stapff, di Staedel e di Wolters (1871). Qui daremo i risultati delle indagini ultime, a compimento della storia del cloruro di etile.

Geuther e Stapff, facendo agire il cloro sul cloruro di etile, non riuscirono mai a conseguire prodotti che avessero il punto di ebollizione a 102° ed a 146°; le parti che distillavano oltre i 100° consistevano di liquidi bollenti a 115, 136 e 153°. Ne fu palese che i prodotti clorosostituiti non contenevano i derivati $C^2H^2Cl^4$ e C^2HCl^5, il primo dei quali bolle a 102° e l'altro a 146°; sibbene in loro cambio i derivati clorurati del cloruro di etilene, della stessa composizione, ma diversi pei punti di ebollizione, che sono a 135° ed a 153°,5.

In allora passarono ad investigare se il cloro operando sul cloruro di etile biclorato o sopra un misto di monoclorato e di biclorato, non si ottenessero i prodotti cercati; e il cloro fu indotto ad agire al sole, all'ombra e per ebollizione. Quelli formatisi al sole non differiscono da quelli ingenerati all'ombra che per una copia maggiore tanto di prodotti bollenti al dissopra di 133°, quanto di cloruro di carbonio. Non riscontrarono traccia di prodotto bollente a 102°; vi trovarono una tenue quantità di cloruro di etilene monoclorato bollente a 115°, ed inoltre una maggior proporzione di cloruro di etilene biclorato che bolliva tra 133 e 136°. Ne rimase dimostrato adunque che tra il cloro sul cloruro di etile e sui primi derivati clorati di esso non piglia nascimento che il cloruro di etilene biclorato, e che il derivato successivo è cloruro di etilene triclorato.

Volendo indi verificare se nei primi prodotti della clorurazione del cloruro di etile sussistesse del cloruro di etilene, sottoposero a distillazione frazionata e diligente quelli che bollono tra 75 ed 84°, e n'ebbero di fatto del cloruro di etilene misto con un poco di cloruro di etilene biclorato.

Quanto all'origine del cloruro di etilene, i due sperimentatori congetturarono che provenga dall'azione del cloro sui vapori di alcole tratti seco dal cloruro di etile allorquando si prepara.

In contraddizione frattanto delle cose esposte, Staedel posteriormente riuscì a risultati opposti a quelli osservati da Geuther e Stapff. Egli preparò 3 chilogrammi all'incirca dei derivati clorati del cloruro di etile, cercando quelle condizioni le quali fossero più propizie a conseguire i prodotti meno clorati. Scaldando al di sotto di 90° raccolse da 50 a 60 per 100 di prodotto, e lo sottopose a distillazioni frazionate accuratissime; non ne ottenne mai cloruro di etilene. N'ebbe, per lo contrario, del cloruro d'etile monoclorato che bolliva a 62°, e del biclorato, in grandissima quantità, che bolliva a 74°,5; una tenue porzione passò tra 75 e 100° e non conteneva cloruro di etilidene.

Finalmente Wolters, distillando i prodotti clorati del cloruro di etile, e frazionando quelli che bollono tra 95° e 108°, li divise in prodotti bollenti ad un grado più basso ed in altri bollenti ad un grado più elevato; fra di essi non riuscì ad avere il cloruro di etilene puro, ma potè conseguirlo trattando col mercurio il prodotto impuro, dacchè il mercurio decompone il cloruro di etile che gli era mescolato.

ETILE (IDRURO DI), $C^2H^6 = C^2H^5,H$ (*chim. gen.*). — Fu anche detto etiluro d'idrogeno. Fu ottenuto per la prima volta da Frankland e Kolbe nel 1848, facendo agire il potassio sul cianuro di etile, ed in allora si suppose che fosse il metile libero, col quale si confonde per la composizione. E di fatto

$$C^2H^5H, = 2CH^3.$$

Frankland nel 1850 lo ricavò dall'azione dell'acqua sullo zincoetile, e ne riconobbe finalmente la vera natura. Nell'anno precedente Kolbe lo ebbe dall'elettrolisi dell'acetato di potassa e lo confuse eziandio col metile. Nel 1864 Schorlemmer lo ritrasse dalla reazione dell'acido solforico sul mercurio-etile. I petrolii d'America ne contengono una certa quantità, come fu osservato da Edmondo Bonnalds.

Gli studii posteriori posero in chiaro che non sarebbe possibile l'isomeria tra l'idruro d'etile ed il metile; Schorlemmer pel primo riuscì a dimostrare che in effetto non esiste. Avendo egli fatto agire del cloro, tanto a secco quanto umido, sul metile e sull'idruro di etile, ottenne in ambedue i casi un prodotto di sostituzione corrispondente alla formola C^2H^5Cl e identico perfettamente col cloruro d'etile. È ben vero che l'isomeria pareva confermata dalle

osservazioni di Bunsen e di Schickendanz sulla maggiore solubilità dell'idruro di etile ottenuto coll'ioduro di etile e lo zinco, e quella del supposto metile ricavato dallo zinco sull'ioduro di metile; se non che lo Schorlemmer fece notare giustamente che pel secondo modo di preparazione il prodotto non riesce puro, e che per conseguenza l'esservi frammista una tenue quantità di gas estraneo può modificarne la solubilità d'alquanto; la differenza di solubilità era stata riconosciuta tenuissima. Inoltre il detto chimico fece manifesto che l'idruro di etile o il supposto metile sono ugualmente solubili nell'alcole, il quale riceve 1,13 volumi dell'uno e dell'altro.

Per preparare l'idruro d'etile si hanno parecchi mezzi, i quali verremo qui descrivendo:

1° Si introduce del potassio a pezzetti in pallone di vetro, che si chiude tosto con sovero a due fori, in uno dei quali è innestato un cannello conduttore, e nell'altro un tubo a bolla, affilato e pieno di cianuro di etile. Il tubo a bolla è dritto e porta nell'estremo superiore una chiavetta con cui regolare la discesa del liquido. Le prime gocciole che cadono sul potassio fanno svolgere del gas in abbondanza, che si deve raccogliere allorquando tutta l'aria dell'apparecchio sia espulsa. Quando la reazione si rallenta devesi aiutare con blando calore; cessandola al cessare dello sprigionamento gasoso. Il potassio è scomparso per intero, e ne rimane una massa tenace di cianetina.

Qual sia la reazione tra i due ingredienti non è ben noto; se ne svolgono cianuro di etile e idruro di etile, ma altri prodotti si devono formare non per anco conosciuti, onde non si può esprimere con equazione come avvenga.

L'idruro di etile si deve tenere sull'acqua per ventiquattr'ore, affinchè si liberi dal cianuro d'etile contenuto, coprendo con olio la superficie esterna del bagno acciò l'aria non possa introdursi.

2° Si fa agire l'acqua sullo zinco-etile, dacchè tra l'uno e l'altra avviene una tale decomposizione per cui si ingenera dell'idrato di zinco e dell'idruro di etile:

$$Zn(C^2H^5)^2 + 2H^2O = ZnH^2O^2 + 2(C^2H^5,H).$$

Si riesce nell'intento con acqua, zinco e ioduro di etile entro cannelli chiusi a lampada e scaldati in bagno d'olio a 180°. Lo zinco reagisce sull'ioduro d'etile e dà nascimento a zinco-etile, il quale, di mano in mano che si forma, si scompone coll'acqua, e produce l'idruro di etile. Il metallo perciò va scomparendo, il liquido si addensa e in fine si concreta in una massa bianca d'ioduro di zinco. Con 3 grammi e $^1/_2$ d'ioduro d'etile, per un cannello di grandezza comune, si ottengono 300 c. c. del gas, il quale si sprigiona nel rompere l'affilatura del cannello, e che si deve tenere per ventiquattr'ore sull'acqua, acciò si dia tempo all'ioduro di etile frammistovi di sciogliersi nell'acqua.

3° In questo processo immaginato da Schorlemmer si consegue l'idruro d'etile in istato veramente puro. Si adoprano per ingredienti il mercurio-etile e l'acido solforico; la reazione succede in modo che ne nascono solfato di mercurio e il prodotto desiderato:

$$Hg(C^2H^5)^2 + SH^2O^4 = 2(C^2H^5,H) + SHgO^4.$$

I metodi fino ad ora descritti forniscono l'idruro d'etile, sulla cui natura tutti i chimici consentono; riferiremo ora gli altri, dai quali si era creduto di ottenere il metile.

1° Si prende acetato di potassa in soluzione discretamente concentrata, e si decompone con una pila di 4 elementi di Bunsen. Al polo positivo si svolgono idruro di etile e anidride carbonica, idrogeno al polo negativo, mentre nel liquido rimane del carbonato di potassa.

L'idruro d'etile così preparato contiene tracce di acetato e di ossido di metile, derivanti da una reazione secondaria.

Ma siccome, così procedendo, l'idruro può contenere anche alquanto d'idrogeno libero, per evitare l'inconveniente, Kolbe consigliò di disporre l'apparecchio come stiamo per dire.

Si abbia un vaso di terra porosa, poco profondo, a cui si unisca con un budello di gomma elastica un cilindro di vetro di ugual diametro; vi si versa una soluzione di acetato di potassa, che si inalza un tantino al dissopra della linea in cui si congiungono il vaso di terra ed il cilindro di vetro. Questo si chiude con turacciolo a due fori, uno de' quali portante un cannello dritto che pesca al fondo del liquido, e in cui si introduce una lamina di platino per elettrodo positivo, congiunta in alto con un filo di rame; l'altro foro porta un cannello di sviluppo. Tale apparecchio è contenuto in bicchiere di vetro, pieno fino al livello, come nel cilindro interno, di una soluzione di acetato di potassa, con ivi tuffata una lamina cilindrica di rame congiunta col polo positivo della pila. Si fanno agire quattro elementi di Bunsen, e non appena la corrente circola, si svolge pel cannello di sviluppo un efflusso copioso di gas, il quale deve gorgogliare per un tubo a bolle, pieno fino ad un certo punto di potassa in soluzione, d'onde passa in un secondo tubo a bolle contenente acido solforico fumante, che assorbe l'acetato e l'ossido di metile, da cui finalmente si incammina entro un terzo tubo pieno di potassa per assorbire i vapori di acido solforico.

Acciò il gas riesca perfettamente disidratato deve feltrare per parecchi cannelli bicorni contenenti cloruro di calcio fuso. Ordinate le cose nel modo descritto e raccolto il prodotto in bagno di mercurio, l'idruro di etile riesce puro perfettamente.

Digitized by Google

2° Si fa agire lo zinco sull'ioduro di metile. A quest'effetto si scalda a 150°, entro cannello chiuso a lampada, un misto di zinco granulato con ioduro di metile. Se ne ritraggono ioduro di zinco, zinco-metile e l'idruro di etile che si sprigiona nell'atto in cui si apre il cannello; si raccoglie in bagno di acqua, ivi lasciandolo per ventiquattr'ore, acciò rimangano disciolti i vapori d'ioduro di metile che abbia trascinato con sé. È da notare che, preparato per tal maniera, non riesce mai puro.

La reazione si compie in due fasi, come apparisce dalle equazioni seguenti:

$$1^\circ \quad 2Zn + \underbrace{2CH^3I}_{\text{ioduro di metile}} = ZnI^2 + \underbrace{Zn(CH^3)^2}_{\text{zinco-metile}};$$

$$2^\circ \quad Zn(CH^3)^2 + 2CH^3I = ZnI^2 + 2(C^2H^5,H).$$

L'idruro d'etile è un gas scolorito, incoloro, quasi insolubile nell'acqua, solubile discretamente nell'alcole, il quale ne scioglie 1,22 del proprio volume a temperatura di 8,8, e sotto la pressione di 665,5 millim. La sua densità fu trovata = 1,775 rispetto all'aria. Il calcolo condurrebbe ad 1,039. La differenza troppo notevole che risulta fra la densità calcolata e la trovata vuolsi che derivi da impurezza, cioè dall'avere operato su idrato contenente cianuro di etile. Non fu liquefatto nè raffreddandolo a —18°, nè sotto la pressione di 20 atmosfere a + 3°. Possiede un odore gradevole ed etereo non appena sia preparato, che indi perde quando è trattato coll'alcole e l'acido solforico fumante. Non reagisce coll'acido solforico, collo zolfo e coll'iodio e neppure col cloro nell'oscurità.

Alla luce solare, col cloro dà nascimento ad acido cloridrico ed a varii prodotti di sostituzione, fra cui il primo è il cloruro d'etile C^2H^5Cl e l'ultimo l'essacloruro di carbonio C^2Cl^6. Così almeno fu dimostrato da Schorlemmer, il quale non solo verificò che il supposto metile (ottenuto come fu detto) è identico coll'idruro d'etile, ma pose eziandio in evidenza che i radicali alcolici superiori all'etile non sono che idruri dell'idrocarburo superiore, per cui l'etile libero e dietile non sarebbe altro che l'idruro di butile, C^4H^9,H:

L'idrogeno e l'etilene C^2H^4 possono combinarsi direttamente al calore rosso nascente, ingenerando l'idruro di etile (Berthelot):

$$C^2H^4 + H^2 = C^2H^5,H.$$

Formato che sia l'idruro di etile, si stabilisce una specie di equilibrio fra i due gas, onde la reazione non procede più innanzi. Ma, qualora la temperatura si spinga più in alto, avvengono fenomeni di condensazione degli idrocarburi, provocati, al dire di Berthelot, dall'acetilene C^2H^2, derivante dalla scomposizione dell'etilene; il quale acetilene servirebbe da intermedio nel fatto delle molecole che si aggiungono.

ETILE (IODURO DI), C^2H^5I (*chim. gen.*). — L'ioduro di etile acquistò da parecchi anni, insieme cogli altri ioduri alcolici, un'importanza speciale, dacchè col mezzo loro si riuscì a dare nascimento a molti prodotti organici ed organico-metallici, dei quali non si aveva cognizione in precedenza.

L'ioduro di etile s'ingenera in più casi:

1° Per la distillazione dell'alcole assoluto coll'acido iodidrico: $C^2H^6O + HI = C^2H^5I + H^2O$.

2° Per la reazione dell'iodio e del fosforo sull'alcole:

$$Ph + 5I + 5C^2H^6O = 5C^2H^5I + PhH^3O^4 + H^2O;$$

l'acido fosforico nell'atto del nascere agisce sopra una porzione dell'alcole, onde si forma dell'acido etilo-fosforico.

3° Dall'azione dell'etilene sull'acido iodidrico (Berthelot): $C^2H^4 + HI = C^2H^5I$.

4° Dall'azione tra l'alcole assoluto, l'acido cloridrico e l'ioduro di potassio; caso nel quale l'ioduro di potassio, essendo decomposto dall'acido cloridrico, dà origine ad acido iodidrico che aggredisce l'alcole e lo eterifica.

5° Dall'azione dell'ioduro di etile coll'etere nitroso e l'alcole, a 100°, in cannello chiuso.

Fra le diverse maniere di formazione a cui abbiamo ora accennato, quella cui si dà la preferenza consiste nel porre ad operare uno sull'altro l'alcole, il fosforo e l'iodio, e sono pure diversi i particolari del processo, conforme alle varie modificazioni introdottevi dai chimici che se ne occuparono.

Frankland usò di versare 35 p. di alcole assoluto e 7 p. di fosforo comune in recipiente raffreddato con acqua diacciata, aggiungendovi a grado a grado 32 p. d'iodio. Compiuta la reazione, si decanta il liquido per separarlo dal fosforo eccedente, poi si distilla a bagno maria. Si lava con acqua lo stillato, gli si aggiunge una proporzione d'iodio sufficiente per tingerlo lievemente di giallognolo, indi si fa digerire con un misto di cloruro di calcio, di ossido di piombo e di mercurio, affinchè rimangano assorbiti tanto l'iodio quanto l'acido iodidrico.

Lautemann modificò le dosi degli ingredienti indicate da Frankland, mescendo 10 parti di alcole di 95° c. con ugual peso d'iodio ed aggiungendovi a poco a poco 1 p. di fosforo.

Hoffmann propose di procedere per altro modo affine di evitare la perdita di prodotto e gli scoppii possibili; e conforme a' suoi precetti si deve operare come stiamo per dire: si introduce tutto il fosforo con un quarto dell'alcole entro storta tubulata, a cui è annesso un collettore refrigerante che ne riceve il collo. Nella tubulatura della storta sta infitto un tubo caricatore composto di un'ampia bolla, munita verso il basso di una lunga canna, fornita di chiave vi-

cino alla bolla, e di altra canna più breve che sta all'alto, ed è chiudibile da turacciolo smerigliato. Si stempera l'iodio nei $^3/_4$ dell'alcole tenuto a parte, si versa nella bolla del tubo caricatore, si scalda la storta in bagno maria, e poi si apre la chiavetta acciò la soluzione alcolica d'iodio vada scendendo lentamente.

Siccome l'iodio è poco solubile nell'alcole e meglio nell'ioduro d'etile, perciò si versa il primo prodotto della distillazione nel tubo caricatore, finchè tutto l'iodio ch'era rimasto indisciolto passi nella storta. Qualora si avesse da preparare il prodotto in grande copia, converrebbe, per accelerare l'operazione, che l'iodio fosse tutto sciolto, e che perciò fosse stato aggiunto all'alcole tanto d'ioduro di etile quanto fosse bastevole all'uopo.

Procedendo a seconda delle prescrizioni descritte si ottiene in breve tempo molto prodotto, senza che occorra continua attenzione, poichè, qualora abbiasi dischiusa la chiavetta in guisa che l'alcole scenda a goccie a goccie, si può quasi lasciare che la reazione succeda da sè.

L'ioduro d'etere distilla incoloro di mano in mano che s'ingenera, e la storta non suole contenere che una tenue quantità della mescolanza primitiva, onde se ne può adoperare una piccola. Le dosi più convenienti delle costanze sono: di 1000 grammi d'iodio, 700 gr. di alcole di 83° c. e di 50 gr. di fosforo. Se ne ritrae fino al 98 per 100 della quantità teorica.

Nel laboratorio di Wurtz si suole comunemente versare l'alcole ed introdurre il fosforo in ampio pallone, nel collo del quale sta infitta un'allunga, la cui parte rigonfia è piena d'iodio mescolato con vetro pesto. L'allunga pel capo superiore comunica con un refrigerante a reflusso, acciocchè i vapori che si vanno condensando ritornino verso l'allunga, vi ricadano in liquido, il quale attraverso l'iodio stilli a basso entro il pallone. Scaldando questo in bagno maria, l'alcole vaporizza, si condensa nel refrigerante e ritornando sull'iodio lo va disciogliendo. Allorquando il liquido ricadente apparisce scolorito è segno che tutto l'iodio fu disciolto e passò nel pallone. In allora si toglie l'allunga, le si sostituisce una canna ripiegata per la distillazione del prodotto, il quale poi è purificato nella maniera che fu descritta di sopra. È necessario che si mantenga la bollitura regolare e lenta, e che si abbiano recipienti spaziosi.

Personne preferì il fosforo rosso al comune, perchè la reazione succede più uniforme e senza timore di pericoli. S'introducono 30 gr. del fosforo suddetto entro storta tubulata, 120 gr. di alcole assoluto e 100 gr. d'iodio, a 50 gr. per volta, e con intervallo di qualche minuto da una volta ad un'altra. Si distilla, si lava con soluzione alcalina il prodotto, e poscia con acqua. Così facendo, si può ottenere un chilogramma d'ioduro di etilo in un'ora di tempo.

Rieth e Beilstein, avendo osservato che operando col processo di Personne il prodotto suole contenere una certa quantità d'iodio libero, trovarono opportuno di modificarlo, introducendo cioè entro pallone 10 parti di fosforo rosso, 50 p. di alcole di 90° c. e 100 p. d'iodio, nè distillando che dopo scorse ventiquattr'ore. Pochissimo è l'iodio che passa libero, e la proporzione dell'ioduro di etilo ottenuto non differisce gran cosa dalla quantità teorica.

Juncadella propose d'introdurre entro canna di vetro robusta e sigillata a lampada, scaldando a 100°, una mescolanza in pari equivalenti d'ioduro di potassio e di etere nitroso con un volume di alcole uguale al loro. È un processo che non torna di profitto. Insieme coll'ioduro di etilo pigliano nascimento dell'iodio libero ed una tenue proporzione di etere comune od ossido di etile.

De Bry, volendo evitare l'uso del fosforo nell'ottenimento dell'ioduro di etile, consigliò di prepararlo pigliando dell'alcole assoluto e saturandolo col gas acido cloridrico secco in recipiente circondato da mescolanza frigorifera. Compiuta la saturazione, si fa un assaggio dell'alcole per determinare quanto vi si contenga di acido cloridrico, poi si pesa una quantità proporzionale d'ioduro di potassio, in modo che possa reagire al giusto coll'acido, si polverizza e si introduce in una storta tubulata, a cui si sopraversa l'alcole coll'acido. Si lascia digerire per ventiquattro ore, indi si distilla, si lava il prodotto e si rettifica.

L'ioduro di etilo è un liquido scolorito, di un odore etereo speciale molto acuto. Ha il peso specifico di 1,9206 a 23° stando a Gay-Lussac; di 1,97546 a 0° stando a Pierre; di 1,9464 a 16° secondo il Frankland. Bolle a 70° sotto la pressione di 0m,751 (Pierre); a 72°,2 sotto la pressione di 0m,7465 (Frankland). La densità del suo vapore fu trovata da Gay-Lussac =5,475, mentre il calcolo condurrebbe a 5,405. Allorquando si dirige una corrente di aria umida sull'ioduro di etile contenuto in cassulina piatta, si forma una massa con aspetto di neve, mentre la sua temperatura si abbassa fino a —9°. Sembra un idrato (Ballo e Sajchelyi).

È lievemente solubile nell'acqua, facilmente nell'alcole e nell'etere comune. Versato su carboni accesi spande dei vapori violacei senza accendersi, perchè difficilmente è infiammabile. Stando all'aria si colora lievemente di rosso e di bruno per iodio reso libero; decomposizione la quale succede rapidamente alla luce diretta del sole. Qualora si tolga l'iodio col mezzo del mercurio, la decomposizione incomincia e può procedere fino all'ultimo termine; se al sole fornisce dell'etile e dell'ioduro di mercurio, e il primo parzialmente si sdoppia in etilene e idruro di etile; se tenuto nella luce diffusa si ha come prodotto principale della decomposizione dell'ioduro di mercuroetile.

Digitized by Google

Quando se ne guida il vapore entro canna di porcellana scaldata al rosso scuro, si decompone con formazione d'idrogeno, d'etilene, d'ioduro d'etilene e sviluppo di un poco d'iodio libero (Kopp).

Il cloro condotto a gorgogliarvi a bolla a bolla ne sposta l'iodio e ingenera del cloruro di etile. Quando vi si gorgoglia con rapidità e per lungo tempo si forma del cloruro d'iodio.

L'acido nitrico ne svolge immediatamente dell'iodio; l'acido solforico concentrato lo imbrunisce rapidamente; l'acido iodidrico non lo intacca a freddo, mentre a 100° ne ingenera dell'idruro di etile e dell'iodio, come fu osservato da Boutlerow:

$$C^2H^5I + HI = C^2H^6 + I^2.$$

L'*anidride solforica* agendo sull'ioduro di etile rende libero dell'acido iodidrico e dell'iodio; contemporaneamente si forma un acido, d'onde si hanno sali aventi la composizione degli etilosolfati; tra cui il sale baritico contiene due molecole di acqua in cambio di una.

L'acido clorosolforico SO^3HCl reagisce energicamente sull'ioduro di etile: neutralizzando il liquido colla barita se ne ha dell'eteresolfato di bario.

La potassa acquosa non lo intacca che lentamente. La calce sodata al calor rosso lo scompone quasi istantaneamente con formazione di etilene puro, di acqua e d'ioduro di sodio.

L'acido cromico lo ossida facilmente, ne rende libero l'iodio e ne ingenera dell'acido acetico; l'ossido d'argento con acqua lo converte per bollitura in ioduro d'argento ed in alcole.

Varii metalli lo decompongono coll'aiuto della luce e del calore, taluno con maggiore, tal altro con minore facilità. Comunemente il metallo si combina in parte coll'iodio e in parte coll'etile, ma in qualche caso il composto organico metallico che ne nasce agisce sull'ioduro metallico formatosi e sopra una porzione dell'ioduro di etile indecomposto e dà origine a nuovi prodotti.

Lo *zinco* metallico scaldato con esso a 150° in tubo chiuso a lampada produce dell'ioduro di zinco e dell'idruro di butile C^4H^{10}, che fu detto etile libero e dietile.

Se in cambio dello zinco e dell'ioduro di etile puro si fa agire il metallo in soluzione eterea d'ioduro d'etile, si ottengono dell'ioduro d'etile e dello zincoetile. Con acqua od alcole e ioduro d'etile e zinco, scaldando a 150°, si ha dell'idruro d'etile; nel caso dell'alcole si formano eziandio dell'ossido di etile e del sottoioduro di zinco.

Il *cadmio* metallico agisce in modo somigliante.

Il *piombo* non intacca l'ioduro di etile, quantunque Cahours e Riche affermino che la reazione avvenga con facilità; probabilmente non adoperarono metallo puro.

In lega col sodio il piombo ingenera dell'ioduro di piombotrietile.

Il *ferro* ed il *rame* non sono capaci di agire sull'ioduro d'etile neppure tra 150 e 200°.

Il *mercurio*, il quale è capace di decomporlo alla luce solare, nulla fa coll'aiuto del calore, neppure a 200°. Ma se adoprisi l'amalgama di sodio e si diluisca ioduro di etile, si formano dell'ioduro di sodio e del mercurio-etile.

L'*arsenico* lo decompone facilmente a 160° producendo un liquido tinto di rosso, il quale si rappiglia in bei cristalli nel raffreddare; nella reazione non si svolge del gas, e ciò neppure allorchè si getta la materia nell'acqua. Coll'arseniuro di sodio pigliano nascimento ioduro sodico e i tre arseniuri d'etile:

$$[As(C^2H^5)^2]^2;\ As(C^2H^5)^3;\ [As(C^2H^5)^4]^2.$$

L'arseniuro di zinco e l'arseniuro di cadmio tra 150 e 200° danno ioduro di tetrilarsonio $As(C^2H^5)^4I$, oltre a ioduro di zinco o di cadmio. Lo stagno decompone eziandio l'ioduro di etile a 180°, ovvero ai raggi solari concentrati con lente o con specchio parabolico e ingenera dell'etile e dell'ioduro di distannetile $\overset{IV}{Sn}(C^2H^5)^2I^2$. Surrogando allo stagno una lega di stagno e sodio si ottengono pure dell'ioduro di tristannetile $\overset{IV}{Sn}(C^2H^5)^3I$ e del tetrastannetile $\overset{IV}{Sn}(C^2H^5)^4$.

L'*antimonio* e l'antimoniuro di sodio danno nascimento alla trietilstilbina $Sb(C^2H^5)^3$ ed a ioduro d'antimonio o di sodio.

L'*alluminio* scaldato coll'ioduro di etile ingenera un liquido fumante che bolle fra 340 e 350°, e possiede la composizione di un iodoetiluro alluminico $\overset{VI}{Al^2}(C^2H^5)^3I^3$. Questo composto scoppia in contatto dell'acqua formando acido iodidrico, allumina e idruro di etile, e piglia fuoco in un'atmosfera di cloro e di ossigeno.

Il *glucinio* reagisce a un dipresso come fa l'alluminio.

Il *magnesio* in forma di filo sottile opera spontaneamente e con inalzamento di temperatura sull'ioduro d'etile. Se, dopo che la mescolanza si raffreddò, si sigilla il tubo a lampada e si scalda da 120 a 130° e si distilla la materia bianca che contiene, si ottiene del magnesioetile, liquido infiammabile spontaneamente e che decompone l'acqua con violenza.

Il *vanadio* polverizzato agisce lentamente sull'ioduro di etile a 180° e ingenera un liquido rosso che peranco non fu studiato.

Il *potassio* ed il *sodio* decompongono l'ioduro di etile a 100° e danno origine a ioduro del metallo ed all'idruro C^4H^{10}.

Il *fosforo* lo intacca senza che abbiano origine dei prodotti gasosi. Il fosfuro di zinco reagisce come fa

by Google

l'arseniuro dello stesso metallo, e produce dei composti analoghi agli arsenicali, in cui il fosforo sostituisce l'arsenico. Col fosfuro di stagno si hanno stannuri di etile; col fosfuro di rame nulla si ottiene.

Il *bismuturo di sodio* ingenera del bismutotrietile, $Bi(C^2H^5)^3$.

Il *cloroammiduro di mercurio*, $HgAzH^2.Cl$, scaldato coll'ioduro di etile a 100° per più giorni in tubo chiuso, non dà svolgimento di gas, ma forma dei cristalli di un giallo d'oro, composti d'ioduro di mercurio combinato col mercurio tetretilammonico e con tetretilammonio; mentre nel liquido bruno sovrastante si contengono composti d'ioduro di mercurio coi ioduri di etilammonio, dietilammonio e trietilammonio, e nel liquido più leggiero e quasi scolorito stanno in soluzione bicloruro di mercurio, sale ammoniaco e una combinazione cristallizzabile di bicloruro di mercurio col cloruro di etilammonio.

L'ioduro di etile, tanto da solo quanto in soluzione alcolica, reagisce con agevolezza sopra molti *sali di argento*, dando origine a ioduro d'argento e ad etere etilico; che anzi è il mezzo più conveniente per la preparazione di certi eteri, quali sono l'arseniato, i fosfati, i cianuri, i solfocianati di etile, ecc.

Gösmann osservò che tra l'ioduro d'etile e il tunstato d'argento si formano ioduro d'argento, ossido di etile ed anidride tunstica; Naquet e Louguinine trovarono che col molibdato d'argento si produce dell'ioduro d'argento e uno degli ossidi azzurri che derivano dall'anidride molibdica parzialmente ridotta. Col bicromato d'argento si forma un poco di aldeide. Coll'arseniato d'argento, stando a Natelson, si hanno ossido di etile ed anidride arsenica; ma Crafts dimostrò che si ingenera veramente arseniato di etile.

L'ioduro d'etile scaldato entro tubi sigillati a lampada con uno dei cianuri di potassio, bario e mercurio reagisce seco loro per doppia decomposizione; non intacca il cianuro di zinco, neppure tra 140 e 160°.

Scaldando l'ioduro d'etile coi solfocianati metallici se ne ha del solfocianato d'etile, tranne che col solfocianato di mercurio pigliano nascimento varii prodotti che non furono studiati.

Decompone a 200° gli acetati, i formiati e gli ossalati di potassio, bario, piombo, mercurio e argento, e particolarmente concorrendovi l'alcole. Nel caso di un ossalato, l'etere ossalico prodottosi si decompone svolgendo dell'anidride carbonica ed ossido di carbonio, che facilmente fanno rompere il tubo.

Con una parte di solfuro di carbonio ed 8 parti di ioduro d'etile, agitati con amalgama di sodio, dà origine ad un liquido fetido, che corrisponde alla formola $(C^3H^5)I^3$, che è quella del trisolfuro di allile.

Tale composto possiede la densità di 1,002 a 15°; bolle a 188°; è insolubile nell'acqua, solubile in qualsivoglia proporzione nell'alcole, nell'etere e nel solfuro di carbonio; si decompone con violenza coll'acido nitrico fumante, col cloro, col bromo e coll'ipoclorito di calce; resiste indecomposto al sodio, alla potassa, ai solfuri alcalini ed all'ossido di mercurio; con una soluzione alcolica di sublimato corrosivo ingenera un precipitato bianco corrispondente alla formola $(C^3H^5)^2S^3,6HgCl^2$.

L'ioduro di etile scaldato con una soluzione alcolica di ammoniaca forma degl'ioduri di etil-, di dietil-, di trietil-ammonio. Colla trietilammina si trasforma in ioduro di tetretilammonio.

Il solfuro di etile si combina direttamente all'ioduro di etile formando dell'ioduro di trietilsolfina $S(C^2H^5)^3I$ (Œfele, Cahours).

L'iposolfito di soda scaldato a 120° per lungo tempo coll'ioduro di etile, entro cannello chiuso, dà nascimento a solfuro e solfidrato di etile, ad un prodotto iodurato contenente con probabilità l'ioduro della trietilsolfina, la quale, stando all'Œfele, s'ingenera tra l'ioduro ed il solfuro d'etile.

ETILE (COMBINAZIONI COGLI OSSIACIDI) (*chim. gen.*).

Arseniato di etile, $(AsO)''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$. — Fu trovato da D'Arcet, studiato poscia da Crafts. D'Arcet, volendo ottenere gli eteri arsenici facendo agire l'acido arsenico sull'alcole, riuscì ad un composto che considerò come acido dietilarsenico, senza che le analisi istituite corrispondessero alla composizione supposta. Gmelin fece osservare l'errore avvenuto nel calcolare i dati analitici, per cui la cognizione dell'etere arsenico od arseniato di etile rimase ignota fino a che nel 1867 Crafts riprese l'argomento e potè preparare l'arseniato trietilico.

Si prende arseniato d'argento in lieve eccedenza e si mesce con ioduro d'etile sciolto in 2 volumi di etere comune rettificato, scaldando per venti ore a 100° in cannello chiuso a lampada. Scorso detto tempo, si lascia raffreddare, si toglie la materia dal cannello, si lava con etere per disciogliere l'arseniato di etile formatosi e separarlo dall'ioduro d'argento; si scalda a 100° la soluzione eterea dell'arseniato d'etile, operando entro storta in cui si indirizza una corrente d'anidride carbonica; separato l'etere comune, si distilla sotto una pressione di 60 millim., nella quale passa in modo costante, bollendo tra 148 e 150° (non corretti).

L'etere arsenico è un liquido che distilla per intero senza decomposizione sotto la pressione di $0^m,060$; quando la pressione è a 760^{mm} non distilla che fra 235 e 238°, decomponendosi in parte verso la fine dell'operazione e lasciando dell'acido arsenico per residuo. Ha la densità di 1,3264 a 0°, e di 1,3161 ad 8°,8. Si mescola in qualsivoglia proporzione coll'acqua, formando una soluzione limpida

Digitized by Google

che possiede le reazioni proprie dell'acido arsenico, perchè nello sciogliersi si decompone immediatamente in alcole ed in acido arsenico.

Acido arseniovinico. — Felice d'Arcet pubblicò l'analisi dell'*arseniovinato di barita*

$$[(C^2H^5)^2AsO^4]^2\overset{\prime\prime}{Ba}$$

che dovrebbe formarsi evaporando dell'alcole coll'acido arsenico e neutralizzando col carbonato di barita. Ugo Schiff e Crafts provarono invano ad ottenere il detto composto. Crafts opina che se per avventura sussiste l'acido arseniovinico

$$(C^2H^5)^2AsO^4,H$$

dovrebbesi riscontrare tra i prodotti della decomposizione dell'arseniato d'etile per mezzo dell'acqua; ma non riuscì a scoprirvelo, per quanto cercasse di operare in condizioni favorevoli ad ottenere il risultato.

Arseniato di etile ed ammoniaca. — Il gas ammoniaco perfettamente secco reagisce coll'arseniato di etile, ingenerandone dell'alcole ed un corpo cristallino, il quale è insolubile nell'etere e solubilissimo nell'alcole. Non potè averlo purissimo, per la somma avidità onde assorbe l'acqua, nondimeno dall'analisi fu condotto alla formola

$$AzH^2(C^2H^5)^2AsO^3.$$

Assorbe l'umidità dell'aria, diventa insolubile nell'alcole, e sembra che si trasformi nell'*arseniovinato d'ammonio* $AzH^4(C^2H^5)^2AsO^4$.

Arsenito di etile,

$$As(C^2H^5)^3O^3 = As''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5. \end{cases}$$

Fu studiato particolarmente da Crafts, il quale l'ottenne col mezzo di tre reazioni differenti.

Quando si scalda a 200°, in cannello chiuso, dell'etere silicico e dell'acido arsenioso, la reazione si compie in qualche ora; formasi posatura di silice gelatinosa, e di un etere silicico contenente tanto di silice da essere indistillabile ed insolubile nell'etere comune. Per via di distillazione si ha l'etere arsenioso puro perfettamente.

Facendo agire l'ioduro di etile sull'arsenito di argento a 150° si ritrae l'etere arsenioso; ma il prodotto non riesce troppo copioso. È curioso da notare che coll'arsenito di argento bibasico s'ingenera dell'etere normale con tre molecole di etile.

Ma Crafts preferisce, per la preparazione dell'arsenito di etile, quella di trattare il cloruro od il bromuro d'arsenico in soluzione alcolica coll'alcolato di sodio: ecco come si fa lo scambio tra le due sostanze reagenti:

$$3(C^2H^5NaO) + AsBr^3 = 3NaBr + (C^2H^5)^3AsO^3.$$

Non è però da tacere che in questa maniera di operare succede una seconda reazione, la quale rende complicati i risultati, poichè l'alcolato di sodio decompone l'etere arsenioso allorquando se ne formò una certa quantità:

$$3(C^2H^5NaO) + (C^2H^5)^3AsO^3 = Na^3AsO^3 + 3(C^2H^5)^2O.$$

Per evitare l'inconveniente non si aggiunge che la proporzione dell'alcolato di sodio necessaria per decomporre tre quarti del bromuro d'arsenico, onde si ha in ultimo un misto di bromuro d'arsenico e di etere arsenioso. Per separare le due sostanze non si può far uso della distillazione frazionata, onde si dirige del gas ammoniaco secco nella soluzione che li contiene, con che si forma un composto di bromuro d'arsenico e d'ammoniaca, insolubile nell'alcole e nell'etere, mentre l'etere arsenioso rimane inalterato. Si feltra, si distilla l'alcole e si ha l'etere arsenioso puro.

Si potrebbe adoperare anche il clororo di arsenico in cambio del bromuro; ma questo fornisce risultati migliori: l'ioduro d'arsenico non ingenera neppure un minimo di etere arsenioso.

Fu tentata l'azione dell'alcole coll'acido arsenioso in cannello chiuso, senza che si producesse etere arsenioso.

Si può eziandio scaldare l'acido arsenioso con etere comune o con acetato di etile per venti ore a 200°, senza che succeda reazione.

Scaldando a 220° dell'acido arsenico secco col silicato di etile, in cannello chiuso, per sei ore, si formano etilene in abbondanza, silice gelatinosa ed etere arsenioso. A temperatura più bassa nulla si forma; a più elevata avviene lo scoppio del cannello, pel troppo gas che s'ingenera.

L'arsenito di etile è un liquido che bolle senza decomposizione fra 160 e 166°. Il suo peso specifico è di 1,224 a 0°, e il suo vapore ha la densità = 7,616 a 209°,5; 7,608 a 213°; 7,197 a 233°; 7,389 a 267°; la teoria condurrebbe a 7,267.

Esso si decompone immediatamente in contatto dell'acqua, dell'umidità atmosferica ed anche dell'alcole acquoso, dando nascimento ad alcole ed a precipitato di ossido arsenioso. Non produce eteri condensati, come fa l'etere silicico, per decomposizione parziale in contatto dell'alcole acquoso.

Non assorbe il gas ammoniaco secco nè reagisce con esso; può anzi essere distillato in atmosfera del gas, senza che si alteri.

Coll'acido bromidrico fornisce una reazione che è l'inversa di quella tra gl'idracidi e gli eteri; la quale reazione è espressa da

$$(C^2H^5)^3AsO^3 + 3HBr = 3(C^2H^5HO) + AsBr^3.$$

Quando gli si mesce del bromo, non si ottiene il composto $(C^2H^5)^3AsO^3Br^2$, come era da sperare; ma si formano prodotti di sostituzione con isviluppo di acido bromidrico, che agisce su parte dell'etere arsenioso nel modo che ora fu esposto.

L'iodio non vi manifesta azione: si può distillare coll'etere arsenioso senza reazione scambievole.

Borati di etile. Vedi vol. 3°, pag. 291 e seg.

Carbonati di etile. Vedi vol. 3°, pag. 737 e seg.

Cianati di etile. Vedi vol. 4°, p. 317.

Clorossicarbonato di etile. Vedi ETERI CLOROCARBONICI, vol. 3°, p. 780.

Fosfati di etile. — Gli eteri appartenenti all'acido fosforico nelle sue diverse modificazioni non sono per anco conosciuti che per una parte, dacchè di quelli che spettano all'acido pirofosforico uno solo è noto, e nessuno di quelli dell'acido metafosforico.

L'acido fosforico può dare origine a tre eteri, cioè al fosfato monoetilico, al dietilico ed al trietilico, scambiando successivamente un atomo del proprio idrogeno con un atomo di etile:

$$\underbrace{(PhO)'''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{fosfato monetilico}} \qquad \underbrace{(PhO)'''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{fosfato dietilico}} \qquad \underbrace{(PhO)'''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{fosfato trietilico.}}$$

e in questi tre composti il solfo ed il selenio furono sostituiti in guisa da aversi solfo- e seleniofosfati etilici, come verremo descrivendo. Siccome poi il fosfato monetilico contiene due atomi d'idrogeno basico, così possiede le funzioni di acido bibasico e può ricevere uno o due atomi di metallo monatomico, e similmente il fosfato dietilico, conservando anche 1 atomo di idrogeno basico, può procedere come un acido monobasico e dare nascimento a sali corrispondenti.

Fosfato monetilico, od *acido etilofosforico*, od *acido fosfovinico*, $(PhO)_3C^2H^5O,2H^2O$. — Fu scoperto da Lassaigne, studiato poscia da Pelouze, da Liebig e Church. Si forma tra l'acido fosforico sciloppo e l'ossido d'etile, o meglio anche tra l'alcole e l'acido fosforico vetroso; Schiff lo ottenne coll'ossicloruro di fosforo e l'alcole acquoso.

Pelouze indicò la seguente maniera di preparazione. Si prendono 100 gr. di alcole di 95° e 100 gr. di acido fosforico vetroso, e si sciolgono insieme, scaldandoli per alcuni minuti tra 60 e 80°, finchè la mescolanza abbia assunto l'aspetto di uno sciloppo denso. Si lascia in quiete per ventiquattr'ore, si diluisce con 7 ad 8 volumi di acqua, si neutralizza con carbonato di barita finamente polverizzato e si fa bollire finchè l'eccedente dell'alcole sia dissipato. Si raffredda fino a 70° e si colloca il feltrato in luogo fresco, affinchè cristallizzi l'etilofosfato di barita che si deve separare dall'acqua madre. Si scioglie nell'acqua, gli si aggiunge accuratamente dell'acido solforico affine di precipitare tutta la barita: per 100 p. di sale cristallizzato occorrono 25 p. e $^1/_5$ di acido solforico monidrato.

Se poi si satura l'acido fosfetilico col carbonato di piombo, in allora si deve decomporre l'etilofosfato di piombo col mezzo dell'idrogeno solforato.

Comunque abbiasi proceduto, si feltra, si svapora dapprima in bagno di sabbia, indi a temperatura ordinaria nel vuoto e con acido solforico; il prodotto rimane coll'aspetto di una materia oleosa, che non si deve cercare di rendere secca di più, tenendola lungamente nel vuoto, dacchè in allora si scomporrebbe.

Woegeli consigliò di mescere agitando dell'acido fosforico sciloppo con etere puro, mantenendo raffreddato il recipiente, perchè si scalderebbe al punto da annerire il prodotto. Si satura con carbonato di barita e si procede pel rimanente come fu detto di sopra.

Il fosfato monetilico è un liquido incoloro e sciloppo senza odore, di sapore acidissimo e che arrossa forte il tornasole. È solubile in qualsivoglia proporzione nell'acqua, nell'alcole e nell'etere. Talvolta quando è concentrato depone de' cristalli splendenti, purchè la temperatura non oltrepassi i 22°. Facendolo bollire, non si scompone dapprima, ma spingendo la distillazione svolge vapori di etere e di alcole, indi dei gas infiammabili, tra cui l'etilene con traccie di olio di vino, e lasciando il residuo di acido fosforico e di carbone.

Quando è diluito con acqua si può bollire fino ad un certo punto senza che si scomponga. Distillandolo coll'acetato di potassa, dà origine ad acetato di etile puro. Scioglie lo zinco ed il ferro con isviluppo d'idrogeno e coagula l'allumina.

Etilofosfati. — Notammo di sopra che è un acido bibasico, onde i suoi sali neutri corrispondono alla formola generale

$$(PhO)'''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OMe'\\OMe'.\end{matrix}\right.$$

Sono più o meno solubili nell'acqua e cristallizzabili; fra di essi l'etilofosfato di piombo è il meno solubile; molti hanno il massimo di solubilità fra 40 e 60°.

Etilofosfato di potassa. — Si prepara con una soluzione di etilofosfato di barita e di solfato di potassa. È molto deliquescente e cristallizza con difficoltà.

Etilofosfato di soda. — Si prepara come il precedente, a cui somiglia assaissimo.

Etilofosfato di ammoniaca, $(PhO)'''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OAzH^4.\\OAzH^4\end{matrix}\right.$ —

Si prepara saturando con ammoniaca il monofosfato di etile. Quando se ne svapora la soluzione all'aria

Digitized by Google

perde ammoniaca e acquista la reazione acida; concentrando nel vuoto sull'acido solforico può aversi in massa solida e semicristallina.

Scaldandolo blandamente in bagno d'olio, svolge ammoniaca ed acqua e lascia, fra i diversi prodotti, dell'acido etilefosfammico $(PhO)''',AzH^2,OH,OC^2H^5$.

Etilofosfato di tetretilammonio,

$$(PhO)''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OAz(C^2H^5)^4 \\ OAz(C^2H^5)^4. \end{cases}$$

Si ottiene per doppia decomposizione tra l'etilofosfato d'argento e l'ioduro di tetretilammonio. Si feltra, si svapora il liquido fino ad un certo punto a 100°, indi si compie l'evaporazione nel vuoto, con che si rappiglia in massa di cristalli confusi, i quali si fanno opachi nel disseccare: sono solubilissimi nell'acqua fredda e un po' deliquescenti. Se la concentrazione a 100° si spinge troppo oltre, incomincia a decomporsi, e si sdoppia in trietilammina ed in fosfato trietilico:

$$(PhO)''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OAz(C^2H^5)^4 \\ OAz(C^2H^5)^4 \end{cases} = 2[Az(C^2H^5)^3] + (PhO)''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5. \end{cases}$$

Etilofosfato di barita,

$$(PhO)''',(OC^2H^5)(O^2\overset{''}{Ba}) + 6H^2O.$$

Fu detto, nella preparazione del fosfato monoetilico, come si ottenga. Cristallizza in prismi incolori brevissimi, appartenenti al tipo ortorombico, che passano a forma di tavole di sei lati pel troncamento degli angoli laterali acuti. Ha sapore salato ed amaro piuttosto gradevole; sfiorisce con lentezza all'aria, ma non perde tutta l'acqua di cristallizzazione che a 120°, assumendo un aspetto perlaceo. Quando se ne immergono i cristalli idratati in soluzione satura e bollente dello stesso sale, passano ad un tratto allo splendore perlaceo; togliendoli allora dal liquido, seccandoli nel vuoto, si trova che conservano solo una molecola di acqua. In tale stato, ed anche il sale anidro, ripresi con acqua fredda, ritornano immediatamente al grado d'idratazione primitiva, cioè con sei molecole di acqua.

Una soluzione acquosa e satura del sale posta a svaporare fra 50 e 60° fornisce idrato che contiene 3 molecole e $^1/_2$ di acqua ed ha l'apparenza di scaglie perlacee.

Calcinando il sale anidro al rosso scuro, svolge vapori d'acqua, idrogeno carbonato, un poco d'alcole e di etere, con residuo di carbone e di pirofosfato baritico. Se gli fu unito del carbonato di potassa prima della calcinazione, dà nascimento ai suddetti prodotti volatili, meno l'alcole.

In soluzione acquosa trattata coll'acido nitrico, indi con alcole, dà un precipitato di nitrato di barita, mentre rimane del fosfato monoetilico in soluzione nel liquido.

È insolubile nell'alcole e nell'etere, i quali lo fanno precipitare dalla soluzione acquosa. Esso poi precipita i sali di piombo, di mercurio e d'argento, non quelli di ferro, di rame, di niccolo, di oro e di platino.

Possiede il suo massimo grado di solubilità a 40°, di modo che una soluzione satura a tal punto si trasforma in una poltiglia cristallina di sale seidratato, quando si scalda fino a bollizione. Le variazioni della sua solubilità nell'acqua sono come segue: 1 parte di esso (idratato) ha d'uopo a 0° di 29 parti di acqua per disciogliersi compiutamente; di 30,3 a 5°; di 14,9 a 20°; di 10,7 a 40°; di 12,5 a 50°; di 11,2 a 55°; di 12,4 a 60°; di 22,3 ad 80°; di 35,7 a 100°.

Etilofosfato di calce. — Cristallizza in pagliuole micacee che sono poco solubili nell'acqua pura.

Etilofosfato di stronziana. — Cristallizza con difficoltà in cristalli idratati, i quali, a somiglianza del sale di barita, sono assai meno solubili nell'acqua calda che nella fredda. L'alcole lo precipita dalla soluzione acquosa.

Etilofosfato di piombo,

$$(PhO)'''(OC^2O^5)(O^2Pb) + H^2O.$$

Dicendo della preparazione del monofosfato di etile, notammo che si può saturare col carbonato di piombo, d'onde si ottiene l'etilofosfato del metallo. Church preferisce che si ottenga precipitando coll'acetato di piombo una soluzione dell'etilofosfato di barita presso che satura a 70°. È lievemente solubile nell'acqua calda, d'onde può aversi cristallizzato. È insolubile affatto nell'acqua fredda. Scaldandolo fra 130 e 150° diventa anidro.

Etilofosfato ferrico,

$$(PhO)'''^3(Fe^2)^{vi}(C^2H^5O)^3O^6 + 3H^2O.$$

Church lo preparò precipitando una soluzione calda di etilofosfato di argento con una quantità equivalente di percloruro di ferro, sciolto pure nell'acqua calda. Si feltra e si svapora il liquido a bollizione, d'onde l'etilofosfato ferrico si separa in pellicelle di un giallo paglierino.

Etilofosfato ferrico-alluminico. — Quando si precipita l'etilofosfato d'argento con una soluzione mista dei cloruri ferrico ed alluminico in varie proporzioni, indi si feltra, si hanno nel liquido degli etilofosfati ferrico-alluminici, in cui le rispettive quantità dell'alluminio e del ferro sono in proporzioni diverse. Se poi si scalda al punto di ebollizione la soluzione di etilofosfato di ferro ed alluminio e si aggiunge dell'alcole assoluto, il sale precipita, ma solo per una parte.

Church, col variare le proporzioni di ciascuno

Digitized by Google

dei sali costituenti, ottenne questi tre etilofosfati:

$$(PhO)^{12}(Al^2)^3Fe^2(C^2H^5)^{12}O^{36} + 12H^2O,$$
$$(PhO)^{12}(Al^2)^2(Fe^2)^2(C^2H^5)^{12}O^{36} + 12H^2O,$$
$$(PhO)^{12}Al(Fe^2)^3(C^2H^5)^{12}O^{36} + 12H^2O.$$

Etilofosfato ferroso-ferrico,

$$(PhO)^6(Fe^2)^{vi}(Fe^3)''O^{12}(C^2H^5)^6 + 6H^2O.$$

Per prepararlo si precipita una soluzione di etilofosfato di barita con una soluzione mista di solfato ferrico e di solfato ferroso. Si feltra e si precipita il nuovo sale col mezzo dell'alcole.

Etilofosfato di argento, $(PhO)'''(OC^2H^5)(OAg)^2$. — Si prepara coll'ossido d'argento e il fosfato monetilico, ovvero anche con questo e il nitrato d'argento. Sale cristallino, lievemente solubile nell'acqua.

Etilofosfato mercuroso,

$$(PhO)'''(OC^2H^5)(Hg^2O^2) + 2H^2O.$$

Church l'ottenne precipitando soluzioni mediocremente concentrate di nitrato mercuroso e di etilofosfato di barita. Si depone in tavole perlacee. È lievemente solubile nell'acqua fredda, decomponendosi in parte; è insolubile nell'alcole.

Etilosolfato di uranio,

$$(PhO)''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ O(UO)' \\ O(UO)' \end{cases} + H^2O.$$

Per prepararlo si fa disciogliere l'ossido uranico nell'acido etilofosforico; si feltra, si svapora, e per l'evaporazione comincia a deporre de' fiocchi di colore giallo pallido; continuandola il sale rimane in massa amorfa e fragile, di colore cedrino. È meno solubile nell'acqua bollente che in quella tra 60° e 70°.

Etilofosfato di acido arsenioso,

$$(PhO)^3(OC^2H^5)^3(As^2O^6).$$

Si ha in bei prismi piumacei quando si fa disciogliere dell'anidride arseniosa nella soluzione acquosa e bollente del monofosfato etilico, e poscia si evapora. Si può anche scaldare insieme del cloruro arsenioso con etilofosfato di argento e di piombo in quantità equivalente per iscomporre tutto il cloruro; ripigliare la materia con acqua calda fino ad esaurimento, feltrare e svaporare. È tuttavolta da preferire il primo processo, dacchè nel trattamento acquoso una parte del sale rimane decomposta.

Acido etilsolfofosforico o solfofosfato monoetilico,

$$(PhS)'' \begin{cases} C^2H^5O \\ OH \\ OH \end{cases} = C^2H^7PhSO^3.$$

Corrisponde al fosfato monoetilico, in cui l'atomo di ossigeno del fosforile è surrogato da un atomo di solfo.

Fu scoperto da Cloez, che l'ottenne in soluzione acquosa ed in combinazione salina.

Etilosolfofosfato di potassa. — Si prepara facilmente col solfocloruro di fosforo ed una soluzione alcolica d'idrato potassico:

$$PhS,Cl^3 + C^2H^6O + 5KHO = 3KCl + 3H^2O + (PhS)''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OK \\ OK. \end{cases}$$

È facilmente solubile nell'acqua e nell'alcole.

L'*etilosolfofosfato sodico* somiglia a quello di potassa; gli *etilosolfofosfati di bario, stronzio e calcio* sono cristallizzabili, e si ottengono saturando coi rispettivi carbonati l'acido etilosolfofosforico libero. Il sale baritico corrisponde alla formola

$$(PhS)'''(C^2H^5O)(O^2Ba'') + H^2O.$$

Acido dietilfosforico o fosfato dietilico,

$$C^4H^{11}PhO^4 = (PhO)'' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OH. \end{cases}$$

In contatto dell'alcole assoluto o dell'etere l'acido fosforico anidro reagisce con isviluppo di calore ed un rumore notevole, convertendosi a poco a poco in liquido sciloppo denso. Si diluisce con acqua, si satura col carbonato di piombo, con che precipitano del fosfato e dell'etilfosfato di piombo insolubili, mentre rimane in soluzione il bietilfosfato dello stesso metallo. Si concentra il liquido, il quale si fa acido e depone ancora dell'etilofosfato di piombo in pagliuole perlacee; si risatura col carbonato di piombo, si feltra e si concentra, con che il dietilofosfato si ha in gruppi cristallini. Si stempera nell'acqua e si decompone coll'acido solfidrico, si feltra di nuovo, si svapora nel vuoto, con che rimane nella forma di uno sciloppo senza segni di cristallizzazione e parzialmente decomposto.

Woegeli consiglia di far assorbire l'alcole o l'etere in istato di vapore dall'anidride fosforica, per evitare che questa formi dei grumi, i quali si sciolgono poi difficilmente, come succede quando si adopera l'altro ingrediente in istato liquido.

Il fosfato dietilico quando è scaldato svolge vapori di odore acido e pungente, insieme con fosfuro di etilo, riconoscibile dal suo odore; in ultimo la decomposizione è accompagnata da un forte spumeggiare di tutta la massa, e rimane a residuo dell'acido fosforico.

Dietilfosfati. — La loro composizione corrisponde alla formola $(PhO)'''(OC^2H^5)^2OMe''$ pei monatomici, e pei metalli diatomici ha la formola generale

$$(PhO)'''^2(OC^2H^5)^4O^2Me''.$$

Sembra che tutti siano solubili.

Digitized by Google

Dietilofosfato di barita. — Si prepara saturando col carbonato di barita la soluzione acquosa del fosfato dietilico, feltrando e concentrando; può aversi cristallizzato in aghetti od in lamine. Si scioglie agevolmente nell'acqua e nell'alcole.

Dietilofosfato di calce. — Si prepara saturando con idrato di calce o con carbonato della stessa l'anidride fosforica che fu lasciata a deliquire per l'azione dei vapori d'alcole assoluto o di etere, ovvero anche ritraendo coll' idrogeno solforato il fosfato dietilico dal suo sale di piombo e saturandolo col carbonato di calce, oppure decomponendo l'etilofosfato di piombo con soluzione alcolica di cloruro di calcio.

È solubilissimo nell'acqua, meno solubile nell'alcole diluito, lievemente nell'assoluto. Raffreddandone una soluzione acquosa e concentrata, fatta a caldo, ovvero svaporandola gradatamente cristallizza in gruppi setacei, somiglianti a quelli di etilofosfato di piombo; dalla soluzione nell'alcole debole si depone in aghetti. Scaldandolo a forte calore non si fonde nè svolge vapori acquosi, sibbene si decompone, fornendo dei vapori di fosfato trietilico, ed annerendo alquanto.

Dietilofosfato di magnesia. — È solubilissimo nell'acqua.

Dietilofosfato di piombo, $(PhO)'''^2(OC^2H^5)^4O^2Pb''$. — Si ottiene nel modo detto per la preparazione del fosfato dietilico. Si scioglie facilmente nell'acqua fredda e meglio nella calda. È poco solubile nell'alcole assoluto freddo, solubilissimo nel caldo. Cristallizza per raffreddamento dalla soluzione acquosa concentrata e calda in gruppi cristallini somiglianti a quelli della caffeina. Si fonde a 180° e nel raffreddare si rappiglia in massa cristallina; si decompone a qualche grado al di sopra del suo punto di fusione.

Dietilofosfato di rame. — Si forma per doppia decomposizione tra il solfato di questo metallo e l'etilofosfato di piombo. È solubilissimo nell'acqua.

Allorquando si sottopongono all'azione del calore gli etilofosfati metallici, si decompongono in fosfato di etile ed in etilofosfato metallico. Tale maniera di sdoppiamento succede con precisione, operando col sale di piombo, purchè non s'oltrepassi la temperatura di 190°; il fosfato trietilico vaporizza e l'etilofosfato metallico che rimane si decompone successivamente crescendo il calore:

$$\underbrace{(PhO)^2'''(OC^2H^5)^4(O^2Pb'')}_{\text{dietilofosfato di piombo}} = \underbrace{(PhO)'''(OC^2H^5)(O^2Pb'')}_{\text{etilofosfato di piombo}} + \underbrace{(PhO)'''(OC^2H^5)^3}_{\text{fosfato trietilico.}}$$

Solfofosfato dietilico od *acido dietilsolfofosforico.* — Fu scoperto e studiato da Carius. La sua formola è:

$$PhS''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OH. \end{cases}$$

Si prepara facendo agire il persolfuro di fosforo Ph^2S^5 sull'alcole; insieme con esso si forma il disolfofosfato trietilico. La reazione è espressa dall'equazione seguente:

$$\underbrace{(Ph^2S^3)}_{\text{persolfuro di fosforo}} + \underbrace{5(C^2H^6O)}_{\text{alcole}} = \underbrace{(PhS)''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OH \end{cases}}_{\text{solfofosfato dietilico}} + \underbrace{(PhS)''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ SC^2H^5 \end{cases}}_{\text{disolfofosfato trietilico}} + \underbrace{2H^2S}_{\text{idrog. solforato.}}$$

È un liquido oleoso e viscido, di sapore fortemente acido ed alquanto amaro, solubile nell'acqua e nell'alcole. In soluzione diluita si può farlo bollire senza che si scomponga, ma quando si scalda da solo svolge del mercaptano, forse del solfuro di etile con residuo di acido fosforico. Ingenera dei sali molto stabili, fra cui quelli di *ammoniaca*, *potassa*, *soda*, *barita*, *calce*, *piombo* sono solubili facilmente nell'acqua, nell'alcole assoluto, ed anche nell'etere; il sale d'*argento* è quasi insolubile nell'acqua e molto solubile negli altri due liquidi. I dietilosolfofosfati di piombo, solfo, zinco ed argento per rapida evaporazione dei loro solventi si depongono in goccioline oleose, le quali rimangono viscide per lungo tempo, e indi passano in istato solido toccandole con un corpo duro.

Disolfofosfato dietilico od *acido dietiledisolfofosforico*,

$$Ph(C^2H^5)^2HO^2S^2 = (PhS)''' \begin{cases} OC^2H \\ OC^2H \\ SH. \end{cases}$$

Fu, come il precedente, scoperto da Carius, e si ottiene trattando il disolfofosfato trietilico (del quale si dirà più innanzi) con una soluzione alcolica di solfidrato di potassio o di ammonio, conforme all'equazione:

$$\underbrace{(PhS)''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ SC^2H^5 \end{cases}}_{\text{disolfofosfato trietilico}} + \underbrace{KHS}_{\text{solfidrato di potassio}} = \underbrace{(PhS)''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ SK \end{cases}}_{\text{dietildisolfofosfato di potassio}} + \underbrace{C^2H^6S}_{\text{mercaptano.}}$$

Digitized by Google

Per questa maniera è solidificato dal potassio; per averlo in istato libero si fa agire il mercaptano sul disolfofosfato trietilico, con che si forma eziandio del solfuro di etile, scaldando in cannello chiuso:

$$(PhS)'''\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\\SC^2H^5\end{cases} + C^2H^6S = (PhS)'''\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\\SH\end{cases} + S(C^2H^5)^2.$$

Il nuovo composto ottenuto ha l'aspetto di una massa trasparente ed amorfa e somiglia moltissimo per le sue proprietà fisiche, per la sua solubilità e per quella de' suoi sali all'acido dietilsolfofosforico.

Tetrasolfofosfato dietilico od *acido dietiltetrasolfofosforico*,

$$Ph(C^2H^5)^2HS^4 = (PhS)'''\begin{cases}SC^2H^5\\SC^2H^5\\SH.\end{cases}$$

Fu pure scoperto da Carius e si prepara insieme col proprio sale mercurico facendo agire il persolfuro di fosforo sul mercaptido di mercurio. La reazione succede conforme all'equazione:

$$5[Hg(C^2H^5)^2S^2] + 2Ph^2S^5 = 2\left[(PhS)'''\begin{cases}SC^2H^5\\SC^2H^5\\SC^2H^5\end{cases}\right] + Ph^2(C^2H^5)^4HgS^8 + 4HgS.$$

Il *dietiltetrasolfofosfato di potassa* si ottiene facendo agire il solfidrato di potassio in soluzione alcolica col tetrasolfofosfato trietilico di cui si parla più innanzi.

Il *dietiltetrasolfofosfato di mercurio* è in prismetti splendenti, che si possono separare senza decomporli dal solfuro di mercurio, con cui si depongono nella reazione data di sopra. Si discioglie decomponendosi nell'alcole assoluto bollente, e il liquido nel raffreddare depone aghetti argentini di dietilodisolfofosfato del metallo.

Fosfato trietilico od *etere fosforico*,

$$(PhO)'''(OC^2H^5)^3.$$

Fu preparato per la prima volta da Woegeli, indi studiato da Declermont, Limpricht, Schiff e Carius.

Woegeli l'ottenne scaldando a 190° il dietilofosfato di piombo, ed anche in piccola quantità insieme col fosfato dietilico, facendo agire l'anidride solforica sull'alcole.

Declermont lo preparò col fosfato d'argento tribasico e l'ioduro etilico: la reazione incomincia da sè e si compie scaldando al bagno maria. Si ripiglia con etere la materia fino ad esaurimento, si feltra, si distilla, si scalda a 160° il liquido distillato per espellere l'etere rimanente e l'ioduro d'etile in eccesso, indi si distilla il residuo nel vuoto raccogliendo ciò che passa prima dei 140°. Si può anche distillare sotto la pressione ordinaria, ma in allora il fosfato trietilico passa verso i 210°.

Limpricht l'ottenne facendo sciogliere il sodio nell'alcole assoluto ed aggiungendovi dell'etere anidro e dell'ossicloruro di fosforo, questo nella proporzione di una molecola per tre atomi di sodio sciolto nell'alcole. La reazione si compie col solo calore del bagno maria. Schiff riuscì allo stesso intento coll'alcole senza sodio.

Carius si valse dell'anidride fosforica e dell'etere anidro: si bagna l'anidride con tre o quattro volumi di etere, poi vi si aggiunge la metà circa di quanto alcole assoluto occorrerebbe per formare coll'anidride il fosfato trietilico. La reazione succede con rapidità, ingenerandosi contemporaneamente fosfato trietilico e dietilico. Si ripiglia con etere che lascia indisciolto il solo acido fosforico in eccedenza in forma di una massa vischiosa; si decanta la soluzione eterea, si distilla per separare l'etere, poi si rettifica, con che il fosfato trietilico distilla, mentre rimane fisso il fosfato dietilico.

È un liquido incoloro, fluido, che macchia la carta come un olio, di odore speciale e di sapore bruciante. Si mesce coll'acqua pigliando reazione acida e trasformandosi in acido dietilfosforico (Carius). Limpricht avvertì che la decomposizione succede con molta lentezza. Si scioglie nell'alcole e nell'etere con facilità.

Scaldato su lamina di platino s'accende e arde di fiamma bianchiccia, spandendo fumi bianchi di acido fosforico. Il suo peso specifico è = 1,086 a 0° (Declermont); 1,072 a 12° (Limpricht). Bolle a 215°, ma la temperatura si va elevando fino a 240 e 250° con residuo carbonoso di reazione acida, contenente probabilmente dell'acido fosforico.

La densità del suo vapore fu trovata = 8,013; il calcolo avrebbe condotto a 6,302; differenza grandissima, ma di cui si ha la ragione nel fatto che si scompone nell'atto della bollitura.

L'ammoniaca in soluzione alcolica lo decompone a 240° ingenerandone dietilfosfato di ammonio ed etilammina.

Disolfofosfato trietilico,

$$Ph(C^2H^5)^3S^2O^2 = (PhS)'''\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\\SC^2H^5.\end{cases}$$

Si produce insieme col solfofosfato dietilico nella reazione tra il persolfuro di fosforo e l'alcole.

Liquido oleoso di odore aromatico ed agliaceo. Può essere distillato senza che si alteri insieme col vapore di acqua. Fatto reagire con uno dei solfidrati

Digitized by Google

di potassio, di sodio o di ammonio in soluzione alcolica, dà nascimento a mercaptano e ad un dietilsolfofosfato alcalino. Cogli alcali produce pure del mercaptano e del solfuro di etile, od un solfuro doppio di etile e di un altro radicale alcolico, qualora l'alcole adoperato non fosse il comune, ma il metilico, l'amilico, il butilico, ecc.

Tetrasolfofosfato trietilico,

$$Ph(C^2H^5)S^4 = (PhS)''' \begin{cases} SC^2H^5 \\ SC^2H^5 \\ SC^2H^5. \end{cases}$$

Si produce in copia nella reazione tra il mercaptano od il mercaptido di mercurio col persolfuro di fosforo, come fu detto per la preparazione del tetrasolfofosfato dietilico. Corrisponde al fosfato trietilico, in cui tutto l'ossigeno fu surrogato dal solfo.

È un liquido oleoso di colore giallo chiaro, che somiglia assai al disolfofosfato di etile, ma che si decompone con più agevolezza. Trattandolo con soluzione alcolica di solfidrato potassico KHS ingenera del dietilsolfofosfato di potassa, e adoperando in cambio dell'idrato di potassio, se ne ha il sale di un altro acido, non peranco studiato, che è forse il trisolfofosfato trietilico $(PhS)'''(OC^2H^5)(SC^2H^5)^2$.

Diseleniofosfato trietilico,

$$(PhSe)''' \begin{cases} SeC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases} = Ph(C^2H^5)^3Se^2O^2.$$

Scoperto e studiato da Bogen. Si prepara in precedenza il perseleniuro di fosforo Ph^2Se^3 mescendo intimamente selenio e fosforo rosso nelle proporzioni equivalenti al prodotto che si deve ottenere, ed operando in atmosfera di gas inerte. Si scalda, e la reazione quando comincia seguita da sè, con che la materia si fonde. Il seleniuro di fosforo reagisce coll'alcole assoluto a freddo, e svolge seleniuro d'idrogeno; feltrando poi il liquido, diluendolo con acqua, depone un liquido oleoso che si fa seccare nel vuoto ed è il diseleniofosfato di trietile.

Ha consistenza vischiosa, colore rosso pallido, odore di acido selenidrico, densità maggiore di quella dell'acqua. Questa a caldo lo scompone e fa deporre il selenio; il liquido acido, dopo feltrazione, ne depone altro stando all'aria, e precipita gli ossidi di rame, piombo, mercurio ed argento.

Bogen, considerando che la reazione fra l'alcole col perseleniuro di fosforo procede come col persolfuro, come dall'equazione

$$Ph^2S^3 + 5C^2H^6O = H^2Se + H^2O + [(PhSe)'''(OC^2H^5)^2,(SeC^2H^5)] + [(PhSe)''',(C^2H^5O)(C^2H^5Se)(HO)],$$

cercò di ottenere separato il diseleniofosfato dietilico, ma non vi riuscì, per la grande alterabilità di questo etere, o solo, o salificato dai metalli. Lo stesso sale calcico fu trovato alterabilissimo; è solubile nell'acqua.

Pirofosfati di etile. — Dei pirofosfati etilici fino ad ora non si conosce che il tetraetilico $Ph^2O^7(C^2H^5)^4$, che fu ottenuto da Clermont facendo reagire insieme il pirofosfato d'argento e l'ioduro di etile, ambedue in istato ben secco. La mescolanza si scalda spontaneamente, la materia ingiallisce e indura. Si dà compimento alla reazione scaldando in bagno maria entro matraccetto chiuso a lampada, avvertendo che il pirofosfato di argento sia stato aggiunto in eccesso acciò non si formi una sostanza acida, impregnata d'iodio, difficilissima da essere tolta dal prodotto principale.

Compiuta la reazione, si esaurisce coll'etere la massa, si feltra la soluzione eterea e si distilla a bagno maria; ne rimane un liquido vischioso, per cui si fa passare una corrente di aria secca, a 130°; in ultimo si tiene nel vuoto, a 140°, affine di dissipare le traccie di etere e d'ioduro di etile che per anco vi fossero trattenute.

Liquido vischioso, di sapore caldo, di odore speciale, del peso specifico di 1,191 a 0° e di 1,175 a 17°. All'aria umida si acidifica prontamente: è solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, e scioglie un poco d'ioduro d'argento, che poi abbandona in piccoli cristalli. La potassa lo decompone, ma s'ignora come lo sdoppii. Tenendolo alla fiamma di una lampada ad alcole si accende e arde di fiamma bianchiccia, spandendo fumi bianchi. Quando si tenta di distillarlo si scompone; tra 200 e 210° s'incarbonisce e si acidifica, e ingenera del fosfato trietilico che distilla.

Fosfiti di etile. — L'acido fosforoso PhO^3,H,H^2, come quello che contiene due soltanto de' suoi tre atomi d'idrogeno commutabili con due di metallo monatomico, quando è aggredito con composti capaci di cedergli de' radicali alcolici, può dar nascimento a cinque maniere di derivati eterei, poichè in allora è capace di una sostituzione completa al suo idrogeno. Se non che, siccome contiene l'idrogeno con due funzioni diverse, cioè con un atomo di non basico e due di basico, così conserva le qualità di acido quando è surrogato il primo o la metà del secondo; diventando poi neutro allorchè la surrogazione si fa per tutto l'idrogeno basico, senza che si tocchi il non basico.

I fosfiti di etile hanno adunque per formole:

1° $\underbrace{Ph(OH)(OC^2H^5,OH)}$

acido etilfosforoso monobasico.

2° $\underbrace{Ph(OC^2H^5)(OH,OH)}$

acido etilfosforoso bibasico.

3° $\underbrace{Ph(OC^2H^5)(OC^2H^5,OH)}$

acido dietilfosforoso monobasico.

4° $Ph(OH)(OC^2H^5,OC^2H^5)$
fosfito dietilico neutro.

5° $Ph(OC^2H^5)(OC^2H^5,OC^2H^5)$
fosfito trietilico (neutro).

Il primo, il secondo, il terzo ed il quinto sono noti, e furono ottenuti mercè le indagini di Wurtz e Railton; il quarto è sconosciuto, ma, stando al Nacquet, potrebbesi forse prepararlo dalla reazione dell'ioduro di etile sul fosfito neutro d'argento:

$$Ph(OH)(OAg,OAg) + 2C^2H^5I = 2AgI + Ph(OH)(OC^2H^5,OC^2H^5).$$

Fosfito monetilico monobasico od acido etilfosforoso monobasico.—Fu scoperto da Wurtz, il quale lo ottenne dall'azione del protocloruro di fosforo sull'alcole. Per prepararlo si versa a goccie a goccie del protocloruro di fosforo sull'alcole di 36° B., avvertendo che l'alcole deve essere mantenuto freddo, perchè la reazione succede violentissima, accompagnata da sviluppo di molto calore:

$$\underbrace{PhCl^3}_{\text{protocloruro di fosforo}} + \underbrace{2C^2H^6O}_{\text{alcole}} + H^2O = \underbrace{Ph(OH)(OC^2H^5,OH)}_{\text{fosfito etilico monobasico}} + \underbrace{C^2H^5Cl}_{\text{cloruro di etile.}} + 2HCl$$

Oltre al prodotto principale, si formano, come apparisce dall'equazione, acido cloridrico e cloruro di etile, oltre ad una certa quantità di acido solforoso, ma come prodotto accidentale.

Si concentra il liquido a blando calore per iscacciare l'acido cloridrico, preferendo di operare lo scaldamento nel vuoto, con lunga canna piena di potassa in pezzetti, intrapposta tra il pallone che lo contiene e la macchina pneumatica. Si satura col carbonato di barita il residuo sciloppose ed acido della evaporazione, con che si produce del fosfito di barita insolubile e dell'etilfosfito baritico che rimane disciolto. Si svapora il liquido a secco; si scioglie nell'alcole assoluto per separare un poco di cloruro di bario frammistovi, e poi svaporando nel vuoto per togliere l'alcole, si ha l'etilofosfito baritico puro. Decomponendolo con una quantità equivalente di acido solforico, si ha libero l'acido etilfosforico monobasico.

Poco conosciuto, per la sua grande tendenza a sdoppiarsi in acido fosforoso ed in alcole quando è in soluzione acquosa. Nello scambio che fa coll'atomo d'idrogeno basico coi metalli, ingenera de'sali neutri e di sufficiente stabilità, perchè si potesse studiarli; in generale non assumono forme ben definite, tranne il sale di piombo che cristallizza con agevolezza.

Etilofosfito monopotassico. — Si ottiene per doppia decomposizione tra il solfato potassico e l'etilofosfito baritico. Concentrandolo nel vuoto rimane coll'aspetto di una materia sciloppose, incapace di cristallizzare.

Etilofosfito monobaritico,

$$\left.\begin{matrix}Ph(OH)(C^2H^5O,O\\Ph(OH)(C^2H^5O,O\end{matrix}\right.\begin{matrix}\\Ba''\end{matrix}\Big).$$

Il modo di preparazione fu esposto di sopra. È in massa fragile e bianca quando si fa seccare nel vuoto; non mostra segni di cristallizzazione. All'aria va in deliquescenza. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcole, insolubile nell'etere, che lo precipita dalla soluzione alcolica. Quando è secco non soffre alterazione stando all'aria; ma in soluzione acquosa si acidifica sollecitamente e depone col tempo cristalli di fosfito acido di barita, mentre s'ingenera dell'alcole. Scaldandolo a temperatura elevata si decompone compiutamente rigonfiando e sobbollendo; da prima si sprigionano degli idrocarburi infiammabili, indi dell'idrogeno solforato; resta fissa una materia rossa, la quale è un misto di un corpo fosforato e di fosfato di barita.

Etilofosfito monopiombico,

$$\left.\begin{matrix}Ph(OH)(C^2H^5O,O\\Ph(OH)(C^2H^5O,O\end{matrix}\right.\begin{matrix}\\Pb''\end{matrix}\Big).$$

Si decompone coll'acido solforico l'etilofosfito di barita, si feltra, si satura il liquido acido con carbonato di piombo, si feltra di nuovo e si svapora nel vuoto.

È in pagliette scolorite e splendenti, untuose al tatto, inalterabili nell'aria secca e nel vuoto, insolubili nell'etere, solubili nell'acqua e nell'alcole. In soluzione si decompone col tempo e depone del fosfito di piombo.

Etilofosfito monorameico,

$$\left.\begin{matrix}Ph(OH)(C^2H^5O,O\\Ph(OH)(C^2H^5O,O\end{matrix}\right.\begin{matrix}\\Cu''\end{matrix}\Big).$$

Si ottiene per doppia decomposizione col solfato di rame e l'etilofosfito di barita. Seccato nel vuoto resta in forma di massa amorfa, azzurra, molle, deliquescente, la quale a poco a poco si va riducendo con separazione di rame metallico.

Fosfito monoetilico bibasico od acido etilofosforoso bibasico. — Non si conosce in istato libero. Railton riuscì ad ottenerne il sale baritico per mezzo dell'azione dell'idrato di bario sul fosfito trietilico; nella reazione s'ingenera dell'alcole:

$$\underbrace{Ph(OC^2H^5)^3}_{\text{fosfito trietilico}} + \underbrace{Ba''H^2O^2}_{\text{idrato di bario}} = \underbrace{2C^2H^6O}_{\text{alcole}} + \underbrace{Ph(OC^2H^5)(O^2Ba'')}_{\text{etilofosfito dibaritico.}}$$

Digitized by Google

L'*etilofosfito dibaritico* si prepara collo sciogliere una molecola di idrato di bario nell'acqua calda, aggiungendovi una molecola di fosfato trietilico e scaldando blandamente. La doppia decomposizione succede come fu espresso dall'equazione data di sopra.

Non è cristallizzabile; possiede sufficiente stabilità perchè si possa concentrare a freddo nel vuoto senza che soggiaccia ad alterazione; scaldandone la soluzione fino a bollitura, dà nascimento ad alcole ed a fosfito neutro di bario.

$$Ph(OC^2H^5)(O^2\overset{\cdot\cdot}{Ba}) + H^2O = Ph(OH)(O^2\overset{\cdot\cdot}{Ba}) + C^2H^6O.$$

Gli altri sali dello stesso etere si ottengono per doppia decomposizione valendosi de' solfati solubili e dell'etilofosfito dibaritico.

Fosfito dietilico monobasico od acido dietilfosforoso. — Ignoto, come il precedente, in istato libero; Railton preparò parecchi de' suoi composti salini, che qui descriveremo.

Dietilfosfito di potassa. — Si scompone il sale di bario col solfato di potassa, ambedue in soluzione; si feltra e si concentra.

Cristallizza con malagevolezza; è in lastrine sottili, formate di raggi uniti intorno ad un centro. È deliquescente, solubile nell'alcole, insolubile nell'etere.

Dietilfosfito di soda. — Si ottiene come il precedente, a cui somiglia nelle qualità, tranne quella di cristallizzare.

Dietilfosfito di barita,

$$\left.\begin{matrix} Ph(OC^2H^5)(OC^2H^5,O \\ Ph(OC^2H^5)(OC^2H^5,O \end{matrix}\overset{\cdot\cdot}{Ba}\right).$$

Si fa mescolanza di 2 molecole di fosfato trietilico con 1 molecola d'idrato di bario sciolto nell'acqua calda, e si scalda per qualche minuto: la reazione succede con formazione di alcole:

$$2[Ph(OC^2H^5)^3 + H^2\overset{\cdot\cdot}{Ba}O^2 = [Ph.(OC^2H^5)^2]^2(O^2\overset{\cdot\cdot}{Ba}).$$

Il liquido perde la reazione alcalina e si fa neutro; si concentra a bagno maria, finchè si riduca in una massa cristallizzata confusamente.

Solubilissimo nell'acqua, solubile discretamente nell'alcole acquoso e poco assai nell'anidro; facendolo cristallizzare, seccandolo nel vuoto da prima, indi a temperatura di 108°, rimane anidro. Essendo deliquescentissimo, per poco che si tenga all'aria, torna a riacquistare dell'umidità.

Il *dietilfosfito di rame* non si potrà ottenere, perchè tentando di conseguirlo con doppia decomposizione, il rame si riduce quand'anche si concentri nel vuoto.

I *dietilfosfiti di niccolo, zinco, ferro e magnesio*, preparati per doppia decomposizione coi solfati dei detti metalli, sono solubilissimi nell'acqua, ma non solubili, e poco, nell'alcole.

Fosfito trietilico. — Si forma nella reazione tra il protocloruro di fosforo $PhCl^3$ e l'alcolato di sodio C^2H^5NaO secco (Railton).

$$\underbrace{3C^2H^5NaO}_{\text{alcolato di sodio}} + \underbrace{PhCl^3}_{\text{protocloruro di fosforo}} = NaCl + \underbrace{Ph(OC^2H^5)^3}_{\text{fosfito trietilico.}}$$

Per prepararlo si fanno sciogliere 137 p. $^1/_2$ di protocloruro di fosforo in 5 volumi di etere anidro, e in altro lato si sciolgono 69 p. di sodio nell'alcole assoluto, del quale si fa dissipare l'eccedenza tenendo il liquido a 120° per qualche tempo. Si polverizza l'alcolato di sodio, s'introduce entro storta tubulata, e della capacità tre volte uguale al volume dell'alcolato. La storta è tuffata per la pancia in bagno maria, e comunica con refrigerante a riflusso, acciò i vapori che si vanno condensando vi ricadano dentro. Nella tubulatura porta un cannello ad imbuto e chiavetta, da cui si fa gocciare la soluzione del protocloruro di fosforo nell'etere. Durante il tempo del gocciamento si scalda in guisa che l'etere si conservi in bollitura continua, seguitando poi nella bollitura colla storta piegata a basso finchè non si svolgano più de' vapori acidi. In appresso si trasporta in bagno d'olio, si scalda dapprima a 100° per iscacciare l'etere rimanente, indi a 200°, mantenendola a questo grado finchè tutto il fosfito etilico sia distillato. Per residuo fisso non si trova che cloruro di sodio.

Per purificare il prodotto, si ridistilla in apparecchio con afflusso d'idrogeno, raccogliendo a parte ciò che passa a 188°, che poi si rettifica. A termine di ciascuna distillazione il residuo spumeggia, il termometro discende, si sprigiona dell'idrogeno solforato spontaneamente infiammabile, tanto che, per poco che s'introducesse aria, ne succederebbe uno scoppio violentissimo.

Liquido neutro, oleoso, di odore speciale sgradevole, del peso specifico di 1,075 a 15°,5, col punto di bollitura a 191° nell'aria e 188° nell'idrogeno: la densità del suo vapore, determinata in atmosfera d'idrogeno, fu trovata $=5,800-5,877$: il calcolo avrebbe condotto a 5,763.

È solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere.

Trattato coll'idrato di bario, a seconda delle proporzioni dei due ingredienti, ingenera dietilfosfito monobaritico od etilfosfito dibaritico, come fu già esposto in addietro.

Col cloro o col bromo ingenera cloruro o bromuro di etile, e il liquido rimanente, trattato con acqua e carbonato d'argento, produce del fosfato dietilico, il cui sale di piombo è fusibile a 180° (Wichelhaus).

Cloruro etile-fosforoso. — Wichelhaus, facendo agire 1 molecola di tricloruro di fosforo su 3 molecole di alcole, crede che si formi il composto

$$PhCl(OC^2H^5),$$

che non può aversi libero perchè non è distillabile.

Digitized by Google

Facendo gorgogliare una corrente di gas cloro in una mescolanza di una molecola di tricloruro di fosforo e di due molecole di alcole, pigliano nascimento del cloruro di etile ed il *dicloruro etilefosforoso*

$$PhO^2Cl^2,C^2H^5,$$

liquido che bolle a 161° in atmosfera d'idrogeno che si rinnova a modo di corrente. Trattato col carbonato d'argento e l'acqua produce dell'etilfosfato di argento. Non è intaccato dal cloro, neppure bollendo; scaldato a 100° col bromo, forma bromuro di etile, ed un liquido che, ripreso col carbonato d'argento, svolge l'odore dell'acido ipocloroso.

Lo zincoetile vi reagisce con forza, con formazione di un composto solubile nell'acqua, donde la potassa separa l'ossido di trietilfosfonio.

Parafosfito di etile. — Scoperto da Dilling (1867), che gli diede impropriamente il nome di *acido etilpirofosforico*, supponendo che l'etile vi sostituisca parte dell'ossigeno. La sua formola grezza è rappresentata da $Ph^2H^2(C^2H^5)^2O^5$.

Willm fece già notare (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, vol. VIII, p. 96), che accettando il supposto della sostituzione dell'etile all'ossigeno, si dovrebbe denominare *acido etilometafosforico*, dacchè la formola data dallo scopritore pel sale baritico corrisponderebbe a quella del metafosfato di bario:

$$Ph^2\overset{\prime\prime}{Ba}O^6 + C^2H^2 - O = Ph^2\overset{\prime\prime}{Ba}O^5,C^2H^5.$$

Nacquet (*Dictionnaire* del Wurtz) lo considera invece come acido pirofosforoso, in cui due atomi di idrogeno sarebbero surrogati da due atomi di etile:

$$\underbrace{\begin{matrix} Ph''' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ O'' \\ Ph''' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \end{matrix}}_{\text{acido pirofosforoso (ipotetico)}} + 2C^2H^2O - 2H = \underbrace{\begin{matrix} Ph''' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OH \end{cases} \\ O'' \\ Ph''' \begin{cases} OH \\ OC^2H^5 \end{cases} \end{matrix}}_{\text{acido dietilpirofosforoso}} = Ph^2,(C^2H^5)^2H^2O^5$$

e perciò gli diede il nome di *acido dietilpirofosforoso*.

Quantunque l'acido pirofosforoso non sia noto in istato libero, nè in istato di combinazione, tuttavolta potrebbe avere nascimento per la sottrazione di una molecola di acqua da due molecole di acido fosforoso, con aggiunzione simultanea dei due residui

$$2[PhOH,(HO)^2] - H^2O = Ph^2H^2O^5.$$

Menschutkin aveva ottenuto già l'acetilo pirofosforoso Ph^2H^2,C^2H^3O,O^5 da qualche anno fa, e sarebbe analogo al composto di cui ci occupiamo.

Si prepara scaldando in cannello chiuso a lampada, a 140°, una mescolanza di anidride fosforica e di zincoetile. Si formano varii prodotti, tra cui il *dietilpirofosfito di zinco*, che fu analizzato da Dilling, come pure fu analizzato il sale corrispondente di barita.

L'acido dietilpirofosforoso è bibasico.

Iodato di etile. — Fu ottenuto da Lissenko facendo agire a 10° l'iodato d'argento sull'ioduro di etile sciolto nell'etere comune. Si mesce con acqua la soluzione eterea, e vi si fa gorgogliare una corrente di aria, finchè tutto l'etere sia scacciato. L'iodato di etile rimane in forma di un liquido denso, che bolle a 75° scomponendosi con separazione d'iodio e di cristalli incolori, i quali sono probabilmente d'acido iodico.

Se, in cambio di procedere come si disse, si pone a blanda evaporazione la soluzione eterea, ne rimane un liquido di odore acuto ed aggradevole.

Nitrato di etile, C^2H^5,O,AzO^2. — Fu detto anche *etere nitrico*, di cui Millon diede pel primo il modo di preparazione nel 1843.

Per ottenerlo, Millon fece scaldare a blando calore una mescolanza di un volume di acido nitrico concentrato del peso specifico di 1,401 e due volumi di alcole a 35° Baumé, aggiungendovi un grammo o due di nitrato d'urea per impedire la formazione dei prodotti nitrosi. Importa che non si proceda troppo in grande e che non si oltrepassi in tutto il peso di 120 a 150 grammi. Il primo prodotto della distillazione risulta di solo alcole indebolito; ma non tarda a distillare il nitrato di etile, il quale vi manifesta un odore suo proprio, ed in allora si muta il collettore. Versando acqua sul prodotto si formano due strati, uno più denso dell'altro. Devesi cessare l'operazione a un dato punto, cioè quando rimane indistillato un terzo, dacchè, spingendola troppo innanzi, la reazione si fa complicata. Si lava con soluzione alcalina il liquido da cui fu separata l'acqua per decantazione, poscia con acqua pura, si secca sul cloruro di calcio, tenendovelo in contatto per più giorni, si decanta e si rettifica.

Carrey Lea consiglia di abbondare di più col nitrato di urea, almeno fino ad 8 grammi, affine di poter distillare in una operazione una copia maggiore di mescolanza.

Persoz preferisce distillare a goccia a goccia 10 gr. di alcole assoluto in 20 gr. di acido nitrico concentrato ed incoloro, contenuto in recipiente di platino immerso in mescolanza frigorifera. Finito lo stillamento dell'alcole, s'introduce un pezzetto di ghiaccio nel nitrato di etile già formatosi, con che questo si diluisce senza scaldamento spontaneo, la qual cosa deve essere evitata, perchè basta poco calore perchè succeda un rapido sprigionamento di vapori nitrosi.

Digitized by Google

Che anzi, se pel gocciare troppo sollecito dell'alcole la reazione si svegliasse, a calmarla si dovrebbe tuffarvi un pezzo di ghiaccio, affine di salvare il nitrato di etile già formato, indi ricominciare l'operazione.

Chapman e Smith consigliarono di non valersi del processo ora descritto, dacchè non conduce ad utile effetto, e suggerirono di operare piuttosto per altra maniera, cioè di mescere 2 parti di acido solforico concentrato con 1 p. di acido nitrico della densità di 1,36, togliere i vapori nitrosi col mezzo dell'urea, indi nel liquido raffreddato sciogliere qualche grammo dello stesso nitrato, versarne 150 gr. in recipiente circondato da un misto di ghiaccio, sale ed acqua, tanto che rimanga al di sotto di 0°. A questo punto si fanno zampillare lentamente 50 centigr. di alcole fino al fondo del pallone valendosi di un imbuto di lungo collo ed affilatissimo, mescendo col detto collo di continuo. Dopo che fu esaurita la quantità indicata dell'alcole, si ha alla superficie del liquido uno strato oleoso, che si separa coll'aiuto di un imbuto a chiavetta. Si lava con acqua, si secca sul cloruro di calcio e si rettifica.

Il nitrato di etile è liquido, del peso specifico di 1,112 a 17°: bolle fra 85-86°, e la densità del suo vapore è di 3,112 a 85°,5; di 3,094 a 90°; di 3,085 a 70°,3; di 3,079 a 64°,9: la teoria condurrebbe a 3,144.

Ha sapore dolcigno e lascia in bocca un gusto di amarezza; per l'odore differisce di molto dal nitrito di etile. Non si discioglie nell'acqua, ma si scioglie in qualsivoglia proporzione nell'alcole e nell'etere. Arde di fiamma bianca, e scoppia talvolta con violenza a temperatura superiore a quella del suo punto di bollitura. Scioglie l'iodio in viola, e scioglie pure discretamente il solfo ed il fosforo.

Scaldato a 100° con alcole e soluzione concentrata acquosa di ammoniaca, ciascuno in uguale volume, dà nascimento a nitrato di etilammina (Juncadella); si opera in cannello chiuso a lampada e pieno per due terzi; si formano contemporaneamente de' nitrati di dietil e trietilammina. Se l'ammoniaca abbonda, la decomposizione del nitrato di etile può succedere quand'anche non intervenga l'alcole, il quale tuttavolta agevola la reazione.

Kopp osservò che, sciogliendolo nell'alcole ammoniacale e indirizzandovi una corrente di acido solfidrico, soggiace a riduzione, si forma del mercaptano, dell'ammoniaca e dell'acqua, mentre si depone del solfo:

$$C^2H^5O,AzO^2 + 5H^2S = C^2H^5,SH + AzH^3 + 3H^2O + 4S.$$

Anche l'acetato ferroso è atto a ridurlo; quando siano scaldati insieme ne svolge dell'azoto libero e ne sono ingenerati dell'ammoniaca e del nitrito di etile.

La potassa in soluzione acquosa lo decompone come fa cogli altri eteri; nè separa dell'alcole e si impadronisce dell'acido; se poi l'alcali è sciolto nell'alcole, in allora si svolge dell'ossido di etile.

Ossidandolo coll'acido cromico si converte in acido acetico ed in acido nitrico. Il protocloruro di fosforo, il percloruro non lo intaccano; l'ossicloruro vi agisce sopra ma debolmente. Non hanno azione su di lui gli acidi acetico, formico, ossalico e cloridrico; ma se l'acido cloridrico è concentrato lo distrugge, come fanno l'acido nitrico ed il solforico pure concentrati. È intaccato rapidamente dal cloro.

L'acetato di potassa in soluzione lo risolve in acetato di etile ed in nitrato di potassa; il sodio lo altera lievemente, tanto che può esservi distillato sopra, notando tuttavia che in certi casi, verso la fine della distillazione, si sveglia una reazione vivacissima, cui succede uno scoppio violento.

Se chiudesi in cannello sigillato a lampada una soluzione eterea di esso con sodio e si scalda a 100°, la reazione avviene tranquilla; distillando il prodotto e ripigliando il residuo solido con acqua, se ne ha dell'alcole, ed il liquido acquoso contiene inoltre della soda e del nitrito di sodio. La reazione si compie in due fasi: pigliano nascimento nella prima alcolato di sodio e nitrito di soda; nella seconda si forma dell'alcole e della soda libera:

I. $C^2H^5O,AzO^2 + 2Na = C^2H^5NaO + AzNaO^2$;

II. $C^2H^5NaO + H^2O = C^2H^6O + NaHO$.

Quando si fa agire sul nitrato di etile lo stagno e l'acido cloridrico in modo da averne sviluppo d'idrogeno nascente, si ha produzione d'idrossilammina, a norma dell'equazione (Lossen):

$$\underbrace{C^2H^5OAzO^2}_{\text{etere nitrico}} + 6H = \underbrace{AzH^3O}_{\text{idrossilammina.}} + C^2H^6O + H^2O$$

Nella riduzione accennata si formano anche ammoniaca ed alcune basi (in piccola quantità) contenenti del carbonio, tra cui la idrossilammina dietilata $AzC^4H^{11}O$.

Nitrato etilo-mercurico, $C^6H^6\overset{\prime\prime}{g}Az^4O^{12} + H^2O =$ $= (C^4H^5\overset{\prime\prime}{g}Az^2O^6,H\overset{\prime\prime}{g}Az^2O^6,H^2O)$. — Fu scoperto da Sobrero e Selmi e descritto da essi nelle sue principali proprietà. Gerhardt ne ripigliò lo studio e lo considerò da prima come un nitrato doppio di mercurio e di etile, in cui l'idrogeno dell'etile sia surrogato dal mercurio. Posteriormente mutò di avviso (vedi la nota seconda alla pag. 359 del suo *Traité de Chimie organique*, vol. 2°), e lo ritenne siccome una combinazione di nitrato di etile e di sottonitrato di mercurio, $C^2H^5O,AzO^2 + HgAz^2O^6,2HgO$, dacchè le due formole possono dedursi dalle medesime

Digitized by Google

cifre fornite dall'analisi, e considerando: 1° che nel trattarlo colla potassa dà reazione in nero come i sali mercurosi; 2° che nella reazione si svolge un forte odore di aldeide; 3° che nelle acque madri si riscontra del nitrato mercuroso in copia notevole. Comunque sia, diremo del modo di prepararlo.

Si versa dell'alcole sul nitrato mercurico in soluzione concentratissima, e tosto si forma, a freddo, un precipitato bianco ed amorfo di sottonitrato mercurico; se il liquido è acido non avviene precipitazione di sorta. In tal caso scaldando la mescolanza gradatamente si osserva che prima dell'ebollizione apparisce un precipitato bianco e cristallino, che è il nuovo sale di cui si parla, il quale continua a formarsi senza più uopo di calore. Non isvolgesi del gas; il liquido caldo ha odore di aldeide; l'acqua madre contiene sottonitrato mercuroso.

Il Gerhardt analizzandolo vi trovò 2,9 per 100 di carbonio; 0,3 d'idrogeno; 78,4 di mercurio; 3,6 di azoto: la formola data di sopra in precedenza, conforme all'opinione di Nacquet, compresa una molecola di acqua di cristallizzazione, richiede 3,1 di carbonio; 0,3 d'idrogeno; 3,3 di azoto e 15 di ossigeno.

Il nitrato etilo-mercurico è insolubile nell'acqua e nell'alcole, solubile per intero nell'acido cloridrico senza traccia di cloruro mercuroso; la potassa ingenera un precipitato giallo nella soluzione cloridrica; a freddo la potassa acquosa concentrata lo colora di grigio, ed a caldo lo annerisce, ma non lo decompone compiutamente, per quanto se ne protragga la bollitura; e la materia nera così formatasi non si scioglie nell'acido cloridrico, con cui ingenera tenui quantità di calomelano: l'ammoniaca opera come la potassa. L'acido solfidrico lo decompone formando solfuro di mercurio ed un prodotto che ha l'odore del mercaptano.

Visto col microscopio ha una forma sua speciale, essendo aggruppato a stelle di sei punte o di tavole esagonali, ombreggiate negli orli, in guisa da pigliare l'aspetto interno di stellette le cui punte finiscono a' sei angoli delle tavole. Scaldato in campanellina si decompone d'un tratto con iscoppio senza che detuoni.

Se il composto di cui si discorre fosse un semplice nitrato di mercurio o di etile, non si comprenderebbe l'azione della potassa e dell'ammoniaca, ciascuna delle quali dovrebbe reagire secondo le maniere consuete; se un nitrato di mercurioetile, in cui tutto l'idrogeno fosse surrogato dal mercurio, o contenesse 2 atomi d'idrogeno in istato di acqua, questa dovrebbe essere facilmente espulsa senza che rimanesse distrutto; probabilmente è un nitrato di mercurioetile e di mercurio, secondo la formola:

$$2(C^2HH''g^3Az^2O^{6}/_{2}) = 2[C^2HH''g^2,AzO^3]^2,HgAz^2O^6,HgO,$$

o forse un composto di costituzione meno semplice, dacchè anche colla formola ora attribuitagli non si riesce a spiegare perchè gli alcali non v'inducano un precipitato giallo di ossido mercurico, e stentino sì lungamente a decomporlo.

Sobrero e Selmi ottennero un altro composto, sulla cui natura e composizione nulla è bene accertato, ma che tuttavolta si connette col precedente.

Gerhardt affermò di non essere mai riuscito a riprodurlo, e neppure il Welther; nondimeno, dacchè chi scrive ebbe a prepararlo più volte, punto non dubita che non si possa conseguire. Forse nel riferirne la preparazione fu trascurato d'indicare qualche piccola avvertenza, la cui esatta osservanza conduce a determinarne la formazione.

Quando si discioglie del bicloruro di mercurio nell'alcole concentratissimo (di 40° B.) e si precipita con soluzione alcolica di potassa, in guisa da rendere alcalino fortemente il liquido, se ne ha un precipitato giallo contenente mercurio, carbonio, ossigeno e idrogeno. Si deve tenere la temperatura a circa 50°.

Resiste allo scaldamento fino a 200° circa, ma portando più alta la temperatura scoppia con violenza e senza residuo. Scaldato quand'è umido in campanella di vetro, si scompone meno gagliardamente, e ingenera mercurio metallico, acido acetico ed acqua. Si scioglie nell'acido cloridrico freddo e svolge un odore pungente che somiglia a quello dell'acido cianidrico; condensando i vapori e nel liquido condensato versando del nitrato d'argento, si forma cloruro di argento ed un altro sale dello stesso metallo, solubile e cristallizzabile. L'acido solforico scioglie il precipitato giallo e ne ingenera uno de' composti cristallini. L'acido nitrico lo scioglie similmente; la soluzione nitrica trattata colla potassa dà un precipitato grigio di cenere, il quale con acido cloridrico svolge una materia volatile e odorosa. L'acido acetico lo scioglie similmente, e il composto cristallizza per evaporazione.

Bollito con soluzione di sale ammoniaco, l'ammoniaca rimane espulsa, e se ne ha un sale mercuriale cristallizzabile. Ed un composto cristallizzabile si ottiene eziandio bollendolo con soluzione di bicloruro di mercurio.

Nitrite di etile, $C^4H^5,O.AzO$. — Fu detto anche *etere nitrico*, *etere nitroso*, *etere del nitro*. Fu scoperto primamente da Kunkel nel 1681, e poscia studiato da Dumas, Boullay ed altri. Si forma in più casi:

1° Per l'azione dell'acido nitroso sull'alcole; pigliano nascimento con esso aldeide ed altri prodotti di decomposizione fra i due ingredienti;

Digitized by Google

2° Per l'azione dell'acido nitroso sull'etilammina;

3° Per quella dell'acido nitrico concentrato sulla brucina (Gerhardt).

Volendolo preparare conforme al processo insegnato da Thenard, si fa una mescolanza di parti uguali di alcole a 35° B. e di acido nitrico a 32° B. e si distilla entro una storta connessa pel collo con parecchie bottiglie di Wolf, piene a metà di acqua salata. Da principio si scalda la storta, ma non appena la reazione si manifesta, si deve togliere, dacchè seguita senz'altro. L'etere nitroso si raccoglie alla superficie dell'acqua salata, coll'aspetto di uno strato oleoso, che si decanta, si rettifica o si fa digerire sulla calce viva.

Berzelius preferì di seguire le indicazioni date da Black. Si versano in bottiglia cilindrica 9 parti di alcole di 83° centesimali, col mezzo d'imbuto di lungo collo e di pertugio strettissimo, scendente fino al fondo, indi si aggiungono 4 p. di acqua stillata in guisa che faccia strato sotto l'alcole senza mescolarvisi; in ultimo s'intromettono 8 p. di acido nitrico fumante, colla precauzione che scenda al di sotto dell'acqua. La bottiglia dev'essere piena fino ai $^4/_5$, e tre volte più alta che larga, acciò la zona dell'acqua sia di altezza sufficiente. Si chiude con turacciolo portante un cannello sottile e curvo, che passa nell'alcole per l'estremo esterno, e si lascia in luogo non freddo, cioè a 15° c. del termometro centigrado. L'alcole e l'acido nitrico vengono in contatto a poco a poco attraverso l'acqua intermedia; si svolgono acido carbonico e biossido di azoto; dopo due o tre giorni scompare lo strato di acqua, e ne rimangono due soltanto, il superiore giallo, che è di etere nitroso; l'inferiore scolorito ed acido. Si decanta, si rettifica e si secca su la calce.

Liebig fornì il metodo più apprezzato per la preparazione del nitrito di etile.

Si prende un'ampia storta e vi s'introducono 1 p. di amido e 10 p. di acido nitrico della densità di 1,3; svolgonsi vapori nitrosi i quali sono condotti a sciogliersi entro una bottiglia di doppia gola, piena a due terzi di alcole indebolito, cioè contenente 2 parti di alcole di 85 centesimali ed 1 p. di acqua. La bottiglia deve essere circondata di acqua diacciata, e si connette con lunga canna, che s'innesta in una seconda bottiglia, mantenuta fredda come la precedente. La cautela del raffreddare è necessaria per impedire l'inalzamento della temperatura, dacchè nella reazione si svolge tanto calore da bastare a promuovere la bollizione del liquido.

Kopp e Grant proposero di mescere insieme gl'ingredienti d'onde s'ingenerasse l'acido nitroso, acciò, in istato nascente, s'incontrasse coll'alcole, da aggredire e da eterificare.

Grant raccomandò di versare entro una storta 22 parti di acido nitrico della densità di 1,36; 17 p. di alcole rettificato e 32 p. di amido. La reazione per lo più si sveglia spontaneamente e continua innanzi; che anzi talvolta succede tale sviluppo di calore da abbisognare che si tuffi nell'acqua fredda la storta.

Kopp prescelse di versare entro apparecchio distillatorio volumi uguali di alcole e di acido nitrico con limatura o tornitura di rame. La reazione non si fa mai tumultuosa, per quanto si operi in grande, e la distillazione si compie quasi da sè, senza uopo di calore. Il vapore è fatto gorgogliare dapprima nell'acqua acciò vi si lavi, indi per lunga colonna di cloruro di calcio acciò si disidrati, ed infine è condensato in recipiente circondato di ghiaccio, ove si liquefà. Risulta per tal modo quasi puro, privo di aldeide, come si può verificare colla potassa, la quale non v'induce coloramento bruno.

Carrey Lea sostituì il solfato ferroso agli agenti riduttori indicati da Liebig, Kopp e Grant. Si mescolano 90 cent. cub. di acido nitrico della densità di 1,37 con 150 c. c. di alcole di 90° centesimali e 45 grammi di solfato ferroso. Nel prodotto si riscontra un poco di aldeide, ma non al di là di quanto ne sia procedendo col metodo di Liebig.

Il nitrito di etile è un liquido giallognolo, di odore gradevole che somiglia a quello dei pomi. Il suo peso specifico è di 0,947 a 15°; bolle a 18°, ed il suo vapore ha la densità di 2,627. È volatilissimo, tanto che versandone in vaso aperto sull'acqua, volume per volume, e soffiandovi sopra lievemente, per la rapidità del vaporizzare congela l'acqua sottoposta. S'infiamma con somma agevolezza e nell'ardere dà vampa bianca.

Si scioglie poco nell'acqua (1 p. in 48 p.), in qualsivoglia proporzione nell'alcole e nell'etere. Col tempo si altera e inacidisce, in ispecie se in contatto dell'acqua; nel decomporsi svolge gas biossido di azoto, e talvolta in tanta copia da rompere il recipiente in cui è contenuto. Scioglie in tenue proporzione il solfo ed il fosforo.

Gli alcali lo decompongono anche più sollecitamente che non fa l'acqua, e nel liquido alcalino, stando a Berzelius, si trovano malati e nitrati alcalini senza traccia di acetati. Reich confermò questo dato, che anzi giunse a trasformare in acido succinico il malato di calce derivante dai residui della fabbricazione del nitrato di etile; se non che vi riscontrò puranco dell'acido ossalico e dell'acido saccarico.

L'acido solforico lo intacca con vivacità producendo dell'effervescenza; l'acido nitrico vi reagisce con isviluppo di biossido di azoto; il ferro e l'alcole ne svolgono del detto biossido; il solfato ferroso si colora con esso in bruno (segno che ne separa pure del biossido d'azoto); l'acido solfidrico ed i solfuri alcalini lo decompongono con formazione di alcole, di ammoniaca e di solfo, senza che ne sia in-

generata dell'etilammina od altra base congenere:

$$C^2H^5O,AzO+3H^2S=C^2H^6O+AzH^3+H^2O+3S.$$

Condotto in vapore entro canna di porcellana scaldata al rosso, si scinde in azoto, biossido d'azoto, ossido di carbonio, idrocarburi volatili, acqua, cianidrato e carbonato di ammoniaca, con una materia oleosa ed un residuo di carbone.

Se il vapore è guidato sopra spugna di platino scaldata a 400° fornisce biossido di azoto; a temperatura più alta ingenera idrogeno protocarbonato, ossido di carbonio, acido cianidrico, ammoniaca e residuo di carbone.

Distillato sul cloruro di calcio dà nascimento ad una tenue quantità di cloruro di etile.

Perclorato di etile, C^2H^5O,ClO^3. — Fu studiato specialmente da Clark, Hare e Boyle, da Roscoe e da Weppen.

È un composto pericoloso, perchè scoppia con violenza, non solo per qualche causa nota, come la percossa, il calore, la confricazione, ma talvolta lo fa spontaneamente senza che si conosca il motivo.

Non si ottiene ponendo a reagire insieme l'ioduro di etile sulla soluzione alcolica di percloruro d'argento, neppure raffreddando a — 10°; non tra l'acido perclorico e l'alcole o l'etere comune, raffreddati eziandio fino a — 20°; ed il solo modo di prepararlo consiste nel porre in contatto, nelle opportune condizioni, il perclorato di potassa coll'etilosolfato di calce o di barita.

La mescolanza d'ioduro di etile e di perclorato di argento ingenera un po' d'ioduro di questo metallo senza che si formi del perclorato d'etile; e quella di acido perclorico e di alcole o di etere scoppia spesse volte con esplosione formidabile.

Roscoe consiglia adunque, seguendo le indicazioni di Hare e di Boyle, di prendere 10 gr. di etilosolfato di bario cristallizzato, a preferenza di quello di calcio, e 10 gr. di perclorato di potassa in cristalli, introducendoli in istortina avente il collo piegato a gomito verso il basso, e scaldare lentamente in bagno d'olio. Il collo della storta imbocca in ampio cannello di vetro, contenente tenue quantità di acqua e che non si mantiene raffreddato. Alla temperatura di 140 a 160° distilla in copia un olio incoloro più pesante dell'acqua; verso 170° si manifestano fumi bianchi di acido perclorico. A questo punto si cessa dall'operare, si decanta lo strato oleoso con pipetta, si lava più volte con acqua finchè diventi acido anche sensibilmente appena; poi si separa di nuovo con pipetta e si fa passare due volte per feltrino di carta asciutta, acciò si disumidisca. Durante le indicate manipolazioni occorrono singolari cautele, dacchè è un corpo esplosivo in sommo grado; onde è indispensabile che si abbiano le mani guarnite di buoni guanti e il viso armato di maschera robusta di grosso vetro.

Clark Hare e Boyle avvertirono circa alla preparazione del perclorato di etile: 1° che nella storta, sul collo stia infisso un termometro affine di regolare il calore della lampada con che si scalda, ricordando che, nello scaldare, e finchè l'acqua di cristallizzazione non si fu dissipata e fino a che il calore non abbia oltrepassato i 100°, vi è sempre da temere uno scoppio; 2° che da 100 a 170° bisogna crescere a grado a grado il calore; 3° tra l'operatore e l'apparecchio è utile s'interponga un robusto scrimaglio di vetro; 4° che l'acqua soprannuotante sul prodotto raccolto nel recipiente refrigerato deve essere tolta con liste di carta bibula, senza rimuovere il vaso colla mano per cansare una possibile esplosione; 5° che per conservarlo in guisa da non temere gli scoppii, giova di mescerlo coll'alcole assoluto, da cui all'uopo è riprecipitato col mezzo dell'acqua.

Al Roscoe tali cautele parvero superflue in parte; se non che tornerà sempre utile che si osservino, non essendo ignoto a chi ha pratica di laboratorio, che, allorquando si maneggiano composti di facile fulminazione (e il perclorato d'etile, stando ad Hare e Boyle, sarebbe il peggiore fra tutti), talvolta per cagioni inavvertibili ed inimmaginabili succedono scomposizioni e gravissimi accidenti.

Liquido oleoso, più denso dell'acqua, di odore gradevole, di sapore dolcigno in sulle prime e che poi si fa pungente come la cannella. Boyle asseverò che bolle senza scoppiare a 100°; Roscoe, per lo contrario, trovò che ha il punto di bollitura a 70° quando si distilla sotto lieve strato di acqua (come occorre per evitare gli scoppii) e sotto la pressione di 755 mm.

Non si discioglie nell'acqua; è solubile invece nell'alcole. Tende a decomporsi, e per conservarlo torna meglio di tenerlo in soluzione alcolica, dacchè in allora non si altera sì presto e si può maneggiare tranquillamente. Dicemmo che fa esplosione per diverse cause; ma quando è umido può essere dibattuto entro bottiglia ed anche distillato senza pericolo. Se facciasi caderne una gocciola in cassulina e si tocchi con un corpo caldo, detuona con tanta forza, che riduce l'utensile in piccolissimi frammenti.

In soluzione alcolica s'infiamma accostandogli un corpo acceso, e arde senza scoppio: trattandolo, nella detta soluzione, con potassa si scinde in alcole ed in acido perclorico.

Silicati di etile. — Furono scoperti primamente da Ebelmen, indi studiati da Friedel, Krafts, poscia dallo stesso Friedel e Ladenburg.

Perchè si formi un chiaro concetto della loro costituzione, fa d'uopo premettere ciò che si conosce intorno all'acido silicico normale od acido ortosilicico, alle anidridi che ne derivano, ed intorno agli

Digitized by Google

acidi silicici di condensazione, e loro anidridi. L'acido silicico normale corrisponde alla formola $Si(OH)^4$, il quale fu supposto giustamente dai chimici che corrisponda all'acido silicico solubile; Tompsen ultimamente dimostrò col mezzo di ricerche termochimiche che effettivamente il supposto corrisponde alla realtà.

All'acido ortosilicico (come Staedeler dedusse dalle osservazioni circa ai silicati naturali) succede una prima anidride $Si(HO)^2O$, per sottrazione od eliminazione di una molecola di acqua, e tanto l'acido ortosilicico, quanto la sua prima anidride, a cui appartengono l'idrato silicico e la wollastonite, sono ambedue acidi monosilicici.

Oltre ai detti composti, si hanno de' prodotti condensati che racchiudono parecchi atomi di silicio congiunti dall'ossigeno; tale è l'acido disilicico

$$Si^2(OH)^6O = \begin{array}{c} Si(OH)^3 \\ | \\ O \\ | \\ Si(OH)^3. \end{array}$$

All'acido disilicico possono corrispondere due anidridi aventi le qualità di acido:

1ª anidride	2ª anidride
$Si(OH)O$	$Si(OH)O$
|	|
O	O
|	|
$Si(OH)^3$	$Si(OH)O.$

Al di là dell'acido disilicico e delle sue anidridi possono essere acidi silicici di maggiore condensazione, come l'acido trisilicico $Si^3H^8O^{10}$, l'acido tetrasilicico $Si^4H^{10}O^{13}$.

Fra i silicati di etile, quattro al presente sono conosciuti, il primo dei quali corrisponde all'acido ortosilicico, il secondo alla sua prima anidride, mentre il terzo ed il quarto corrispondono all'acido disilicico, cioè uno all'acido normale e l'altro alla seconda anidride dello stesso.

Il primo ed il terzo di tali silicati furono studiati con maggiore accuratezza, e però si è più certi circa alla loro costituzione; mentre rispetto agli altri due non si hanno tali dati da non rimanere in sospetto che in appresso le formole loro attribuite non possano soggiacere a mutazioni.

I quattro silicati di etile ora noti possono essere rappresentati dalle formole seguenti:

$$\overset{IV}{Si}\left\{\begin{array}{l} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5; \end{array}\right. \qquad \overset{IV}{Si}\left\{\begin{array}{l} OC^2H^5 \\ O'' \\ OC^2H^5 \end{array}\right. \qquad \begin{array}{c} \overset{IV}{Si}\left\{\begin{array}{l} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{array}\right. \\ O \\ \overset{IV}{Si}\left\{\begin{array}{l} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5; \end{array}\right. \end{array} \qquad \begin{array}{c} \overset{IV}{Si}\left\{\begin{array}{l} OC^2H^5 \\ O'' \end{array}\right. \\ O \\ \overset{IV}{Si}\left\{\begin{array}{l} O'' \\ OC^2H^5 \end{array}\right. \end{array}$$

silicato d'etile normale — bisilicato d'Ebelmen — disilicato esetilico — tetrasilicato d'etile.

Friedel e Ladenburg riuscirono a preparare anche l'ossido di silicio trietile, corrispondente alla formola $Si^2O(C^2H^5)^6$, del quale diremo in aggiunta degli eteri silicici.

Silicato d'etile normale o *silicato tetraetilico*, $Si(OC^2H^5)^4$. — Fu scoperto da Ebelmen, che lo ottenne versando a poco a poco dell'alcole assoluto sul cloruro di silicio. La reazione è vivacissima ed incomincia con abbassamento notevole di temperatura; allorquando la proporzione dell'alcole corrisponde in peso quasi uguale a quella del cloruro di silicio, succede uno sviluppo copioso di gas cloridrico e la temperatura s'inalza. Si aggiunge in allora una quantità di alcole uguale ad $^1/_{10}$ di quello già adoperato, si versa il liquido, che rimane limpido ed incoloro, entro storta tubulata, fornita di termometro, e indi si distilla; si svolge molto acido cloridrico, e verso 90° passa un prodotto acidissimo; il termometro sale rapidamente e si raccoglie a parte ciò che passa fra 160 e 170°, che corrisponde alla quasi totalità del liquido contenuto dalla storta. Si ridistilla aggiungendogli qualche goccia di alcole assoluto, e si rettifica di nuovo raccogliendo ciò che passa fra 165 e 170°. Con altra distillazione si ottiene il silicato tetraetilico puro che passa fra 165 e 166°. La reazione è molto semplice, come apparisce dall'equazione seguente:

$$\underbrace{SiCl^4}_{\text{cloruro di silicio}} + \underbrace{4C^2H^6O}_{\text{alcole}} = \underbrace{Si(C^2H^5O)^4}_{\text{silicato di etile}} + \underbrace{4HCl}_{\text{acido cloridrico.}}$$

Il silicato tetraetilico è un liquido limpido, incoloro, di odore etereo gradevolissimo, di sapore forte e piperito. Ha il peso specifico di 0,9676 a 0° (Friedel e Crafts); di 0,933 a 20° (Ebelmen). Bolle fra 165 e 166° (Ebelmen); a 165°,5 (Fiedel e Crafts): la densità del suo vapore fu trovata, secondo Ebelmen, =7,18 ed a 7,46. Si decompone stando nell'aria umida; Friedel e Crafts avendone tenuto per tre anni in bottiglia turata, trovarono che si era convertito per intero in silice sì dura da segnare il vetro. Non è solubile nell'acqua, a cui soprannuota; anzi distillato con essa non lascia che qualche traccia di silice come residuo. L'alcole acquoso lo decompone rapidamente trasformandolo in polisilicato, senza che tuttavolta l'acqua contenuta

Digitized by Google

dall'alcole reagisca tutta immediatamente. Quando si distilla una mescolanza del silicato d'etile coll'alcole acquoso, si ottiene minor quantità di etere polisilicico, che non avvenga facendo la distillazione sotto una pressione maggiore. Lasciato in contatto dell'acqua per certo tempo, a poco a poco si decompone con formazione di alcole e di silice gelatinosa.

L'alcole assoluto scioglie il silicato tetraetilico in qualsivoglia proporzione; aggiungendo acqua si separa dalla soluzione alcolica.

È combustibile e arde di fiamma splendente, deponendo una polvere bianchissima e finissima di silice nella modificazione insolubile negli alcali.

L'acido solforico lo decompone nell'istante con posatura di silice e formazione di acido solfovinico; l'acido fluoridrico lo decompone pure con formazione di fluoruro di silicio.

L'anidride borica separa compiutamente, a caldo, la silice del silicato tetraetilico, ingenerandone del borato etilico, e l'acido arsenioso si comporta in modo uguale.

L'anidride acetica, pure a caldo, lo trasforma in una mescolanza di monoacetina etilosilicica e di acetato di etile:

$$\underbrace{Si(C^2H^5O)^4}_{\text{silicato d'etile}} + \underbrace{(C^2H^3O)^2O}_{\text{anidride acetica}} = \underbrace{Si(C^2H^5O)^3(C^2H^3O^2)}_{\text{acetina trietilicosilicica}} + \underbrace{C^2H^3O^3,C^2H^5O}_{\text{acetato di etile.}}$$

Il cloro converte il silicato tetraetilico in varii derivati di sostituzione, che peranco non furono bene studiati, e il cloruro di silicio, operando a caldo, dà nascimento a tre cloridrine eterosiliciche, ciascuna delle quali si forma a seconda della proporzione degli ingredienti posti a reagire.

Knop e Wolf osservarono che il silicato tetraetilico si ingenera con acido fluosilicico nella reazione tra il fluoruro di silicio e l'alcole assoluto, tenendo fredda la mescolanza.

Cloridrine del silicato tetraetilico. — Dicemmo di sopra che se ne hanno tre, cioè la mono-, la di- e la tricloridrina, nelle quali uno, due e tre atomi di ossetile C^2H^5O sono sostituiti da altrettanti di cloro.

Monocloridrina etilosilicica, $Si(C^2H^5O)^3Cl$. — Si ottiene scaldando in recipiente chiuso a 150° per un'ora una mescolanza di una molecola di cloruro di silicio con tre molecole di silicato tetraetilico, cioè 43 parti del primo e 44 del secondo. Nella reazione il cloruro di silicio reagisce coll'etere silicico in guisa che tutto il silicio si trasforma nel nuovo prodotto:

$$3[Si(OC^2H^5)^4] + SiCl^4 = 4[Si(OC^2H^5)^3Cl].$$

Si purifica il prodotto per distillazione frazionata raccogliendo ciò che passa fra 155,7 e 157°. Si può ottenere eziandio per la reazione del cloruro etilico col silicato tetraetilico presi in proporzione di molecola a molecola e scaldando fra 170 e 180°; insieme colla monocloridrina si ingenera dell'acetato etilico:

$$Si(C^2H^5O)^4 + C^2H^3OCl = Si(C^2H^5O)^3Cl + C^2H^3O,C^2H^5O.$$

Si forma eziandio distillando del percloruro di fosforo col silicato tetraetilico, caso nel quale piglia nascimento con cloruro di etile, ossicloruro di fosforo ed altri composti più volatili.

È un liquido limpido che non fumeggia all'aria, ma che tenuto all'umido si decompone rapidamente in acido silicico ed in acido cloridrico. È accensibile e arde di fiamma orlata di verde, che spande fumi bianchi di silice. Ha il peso specifico di 1,0433; bolle fra 155°,7 e 157°; la densità del suo vapore fu trovata =7,05: il calcolo condurrebbe a 6,87. L'alcole la decompone trasformandola in acido cloridrico ed in silicato tetraetilico.

Dicloridrina dietilosilicica, $Si(C^2H^5O)^2Cl^2$. — Si prepara come la precedente scaldando una molecola di silicato tetraetilico con una molecola di cloruro di silicio, i quali si scambiano fra loro in modo il cloro e l'ossido d'etile, da derivarne due molecole della dicloridrina.

Si distilla il prodotto raccogliendo frazionatamente ciò che passa, con lunghe operazioni, in apparecchi ben secchi e tenendo conto in ultimo di ciò che distilla fra 136 e 138°.

È un liquido del peso specifico di 1,144 a 0°, che bolle entro i termini indicati; la densità del suo vapore è di 6,76 a 213°: la teoria condurrebbe a 6,545. Pei caratteri esterni somiglia moltissimo alla monocloridrina.

Si può ottenere ancora con una molecola di cloruro di silicio e due molecole di monocloridrina, scaldando più a lungo che non si faccia nella preparazione della monocloridrina.

Tricloridrina etilosilicica, $Si(OC^2H^5)Cl^3$. — Si scalda per lungo tempo il silicato tetraetilico, ovvero l'una o l'altra delle cloridrine precedenti insieme con cloruro silicico in eccedenza. Si distilla frazionatamente il prodotto per più volte, raccogliendo a parte ciò che passa tra 103 e 105°. Liquido che ha il peso di 1,291 a 0° e la densità del vapore 6,378: il calcolo condurrebbe a 6,216.

Silicati etilici misti. — Composti che derivano dal silicato tetraetilico, in cui l'ossido d'etile è surrogato dall'ossido di metile, da quello di amile, dall'ossido d'acetile, ecc.

Silicati di etile-metile (*vedi* METILE [SILICATI DI]).

Silicato trietilomonamilico, $Si(OC^2H^5)^3(OC^5H^{11})$.

Digitized by Google

— Fu preparato da Friedel e Crafts facendo agire la monocloridrina etilosilicica sull'alcole amilico in dose di una molecola per ciascuna: la reazione succede immediatamente:

$$Si(OC^2H^5)^3Cl + C^5H^{12}O = HCl + Si(OC^2H^5)^3(OC^5H^{11}).$$

È un liquido limpido, di consistenza alquanto oleosa, di odore debole e che ricorda alquanto quello dei composti amilici. Bolle fra 100 e 110° sotto la pressione di 3 a 5 millim. di mercurio. Distillato più volte sotto pressione o nel vuoto, si trasforma parzialmente in disilicato esamilico, $(Si^2O)^{vi}(OC^5H^{11})^6$; il che conduce ad ammettere che si formi anche del silicato tetraetilico. L'ammoniaca lo decompone meno facilmente di quello che faccia col silicato tetraetilico.

Silicato dietilico diamilico, $Si(OC^2H^5)^2(OC^5H^{11})^2$. — Si prepara come il precedente sostituendo la dicloridrina alla monocloridrina. Ha proprietà molto somiglianti a quelle del silicato trietilico amilico; il peso specifico =0,915 a 0°; bolle fra 245 e 250°.

Silicato etilotriamilico. — Si ottiene dalla cloridrina etilosilicica e l'alcole amilico operando come si disse. Liquido del peso specifico di 0,913 a 0°, che bolle fra 280 e 285°, e che per le proprietà somiglia al silicato di amile.

Rispetto al silicato di amile che non fu descritto trattandosi de' composti amilici, ne sarà trattato parlando de' composti dell'acido silicico (*vedi* SILICATI D'AMILE).

Silicato trietilacetilico, $Si(OC^2H^5)^3(OC^2H^3O)$. — Piglia nascimento scaldando in cannello chiuso per quattordici ore ed a 180° una mescolanza di 25 p. di etere tetrasilicico e 13 p. di anidride acetica; si forma con esso dell'acetato di etile. Per separarlo fa d'uopo che si proceda per distillazione frazionata, valendosi del punto diverso di ebollizione fra l'uno e l'altro, dacchè l'acetato d'etile bolle a 74°,3 e il silicato trietilacetico bolle circa a 190°.

Liquido limpido alquanto oleoso, di odore gradevole, lievemente acetico, e che svolge meglio quest'odore stando per qualche tempo all'aria umida, perchè si decompone parzialmente. È combustibile e spande de' fumi silicei nell'ardere. La potassa lo decompone ingenerandone dell'acetato di potassa.

Metasilicato di etile o disilicato di etile,

$$Si(C^2H^5)^2O^3 = (SiO)''(OC^2H^5)^2.$$

Fu scoperto da Ebelmen, che lo ottenne dalla reazione dell'alcole contenente il 16 per 100 di acqua sul cloruro di silicio. La mescolanza distilla fra 160 e 350°; ed allorquando il termometro inserto nella tubulatura della storta segna l'ultimo grado si muta il recipiente e si seguita a distillare a fuoco nudo: ciò che in allora si raccoglie è il prodotto desiderato. Si forma eziandio insieme col silicato tetraetilico nella reazione del cloruro di silicio sull'alcole assoluto.

Liquido fluente, incoloro, del peso specifico di 1,079, che bolle a 350°, ed ha odore e sapore deboli. L'acqua lo scompone con separazione di silice. Lasciandolo in contatto di atmosfera umida, la silice che si va deponendo si solidifica in massa trasparente che si contrae di più in più acquistando a capo di due o tre mesi la lucentezza e la frattura vitrea del quarzo ialino e tale durezza da intaccare, sebbene con difficoltà, il vetro. In certi casi se ne ottiene vera pietra idrofana artificiale.

Quando si aggiunge al silicato tetraetilico una quantità determinata di alcole concentrato a sufficienza per discioglierlo facilmente e poi si distilla, dapprima il liquido comincia a bollire a 90°, indi sale il grado di bollitura, rapidamente, fino a 350°; a questo punto se gli si sopraversa dell'acqua, ne succede lo sdoppiamento in alcole ed in metasilicato di etile:

$$Si(OC^2H^5)^4 + H^2O = SiO''(OC^2H^5)^2 + 2C^2H^6O.$$

Crafts e Friedel non riuscirono a prepararlo.

Disilicato essetilico, $(Si^2O)^{vi}(OC^2H^5)^6$. — Risulta dalla reazione dell'alcole acquoso sul cloruro di silicio. Friedel e Crafts lo ritrassero dal residuo rimasto nel preparare il silicato tetraetilico con alcole non anidro perfettamente. Sottoposero il residuo a distillazione frazionata, da principio sotto la pressione ordinaria, indi nel vuoto: raccogliendo ciò che passò tra 230 e 250° sotto la pressione ordinaria, rettificandolo più volte sotto la pressione di 3 a 5 millimetri di mercurio, n'ebbero un liquido che distillava fra 125 e 130°, ma che sotto la pressione atmosferica distillava tra 333 e 338°; era il disilicato essaetilico.

Gli stessi chimici posteriormente studiando l'azione dell'ossicloruro di silicio sull'alcole assoluto, riuscirono a conseguirlo per altra maniera. Si procede come fu descritto per l'ottenimento del silicato tetrasilicico; si aggiunge l'alcole sull'ossicloruro, e si svolge la reazione con abbassamento di temperatura ed esalazione di gas cloridrico; quando si aggiunse tale proporzione di alcole da averne 6 per 1 di ossicloruro, si scalda dolcemente e poi si distilla. Dopo tre o quattro rettificazioni frazionate, ciò che si raccoglie nella distillazione tra 235 e 237° è il disilicato essaetilico.

Liquido limpido, lievemente oleoso, di odore gradevole e che differisce di poco da quello del silicato tetraetilico. È infiammabile, e nell'ardere spande fumi bianchi di silice. Ha il peso specifico di 1,0916 a 0°, e solo di 1,0019 a 19°,2. L'alcole acquoso lo converte in prodotti aventi un punto di bollitura più elevato. Bolle tra 233 e 234°, sotto la pressione comune, senza che si alteri, tranne che vi concorra l'umidità.

Disilicato dietilico o quadrisilicato di etile (Ebelmen) $(Si^2O)^{vi}O^2(OC^2H^6)^2$. — Si genera, conforme a quanto fu pubblicato da Ebelmen, allorchè si aggiunge un poco di acqua al metasilicato di etile od ai prodotti intermedii che bollono fra 200 e 250° e rimangono a residuo della preparazione del silicato tetraetilico, allorquando si adopera dell'alcole non bene assoluto. Si distilla e si cessa dal distillare al punto in cui la materia contenuta nella storta siasi fatta un po' vischiosa. Il liquido nel raffreddare piglia l'aspetto di una massa trasparente, di frattura vitrea, di colore alquanto ambraceo, ed è il disilicato dietilico.

È inalterabile all'aria, e si rammollisce appena a 100°. Scaldandolo più innanzi si liquefà, sobbolle e svolge vapori di metasilicato di etile, lasciando un residuo di silice. È solubile nell'etere comune, negli altri eteri silicici e nell'alcole anidro.

Ebelmen lo ottenne parecchie volte, e per ogni volta di composizione pressochè uguale, e qualora i componenti non erano nelle proporzioni indicate, se ne palesava l'effetto per le proprietà che risultavano modificate.

Idrosilicato trietilico, $(SiH)'''(OC^2H^5)^3$. — Friedel e Ladenburg avendo preso in esame il cloruro di idrosilicio scoperto da Woehler, ottennero questo corpo in istato puro e ne determinarono la composizione riconoscendola rappresentabile dalla formola $SiHCl^3$. Facendo indi reagire il cloruro d'idrosilicio sull'alcole assoluto, con versare lentamente col mezzo di imbuto a chiavetta l'alcole sul cloruro, videro svolgersi del gas cloridrico in abbondanza. Distillando il prodotto non raccolsero che una tenue quantità di alcole, prima che il liquido salisse a 140°; partendo da tal punto e frazionando i prodotti, non ottennero il composto etereo puro del tutto. Al dissopra di 170° non rimase nel matraccio che una tenue quantità di materia. Dovettero pertanto procedere a cinque distillazioni frazionate, con che ebbero due liquidi, uno dei quali bolliva a 165° ed era silicato di etile, l'altro fra 134 e 137° ed era il composto che qui si descrive.

L'alcole assoluto fu purificato col mezzo di digestione prolungata, in recipiente chiuso ed a 100°, con silicato di etile, indi sottoposto a distillazione.

L'idrosilicato trietilico è un liquido limpido, di odore gradevole, che somiglia a quello dell'etere silicico. Non si scioglie nell'acqua, ma si decompone a lungo andare per opera dell'umidità. Non differisce dal silicato di etile che per la maggiore infiammabilità del suo vapore, e perchè svolge dell'idrogeno allorquando si tratta con una soluzione alcolica di ammoniaca. Dà origine inoltre ad una reazione curiosa: allorchè vi si getta un pezzetto di fosforo, si manifesta dapprima un lieve sviluppo di gas, derivante probabilmente da traccie di alcole formatosi per influenza dell'umido sul composto. Poscia, cessata la prima reazione, e scaldando blandamente, si sveglia un nuovo sviluppo gasoso formato da idrogeno silicato.

Mercaptano silicico, $Si(C^2H^5O)^3SH$. — Friedel e Ladenburg avendo ripigliato lo studio del clorosolfuro di silicio, a cui Pierre aveva assegnata la formola $SiCl^3S$, riuscirono a svelarvi un atomo d'idrogeno che era sfuggito alla sagacia dello scopritore, facendo agire sul composto il rame ridotto, con che l'idrogeno fu sprigionato in istato gasoso. Dall'analisi esatta poterono determinarne la vera composizione, che fu secondo la formola $SiCl^3SH$, con cui appariva essere il solfidrato del tricloruro di silicio. Questo, messo a reagire sull'alcole assoluto, svolse dell'acido cloridrico che diede nascimento a silicato d'etile, misto con un nuovo corpo cui diedero il nome di mercaptano silicico. I due composti eterei pare che abbiano il punto di bollitura allo stesso grado termometrico, per cui non fu possibile di separarli col mezzo della distillazione. Ne determinarono tuttavolta l'esistenza aggiungendo dell'alcole assoluto in lieve eccesso al liquido misto, il quale reagisce scaldandosi e svolge dell'idrogeno solforato. Tale reazione può essere rappresentata dalla equazione seguente:

$$Si(C^2H^5O)^3SH + C^2H^6O = Si(C^2H^5O)^4 + H^2S.$$

Prodotti di riduzione dell'etere silicico normale. — Friedel e Ladenburg facendo agire lo zincoetile ed il sodio sulla monocloridrina etilosilicica

$$Si(C^2H^5O)^3Cl$$

ottennero l'*etere silicopropionico* $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^3$, ed un altro prodotto più ricco di carbonio e d'idrogeno, che supposero derivante da una riduzione di quell'etere. A verificare il supposto, Ladenburg sottomise poscia (1871) l'etere silicico $Si(OC^2H^5)^4$ all'azione disossidante dello zincoetile col sodio.

La reazione successe facilmente a caldo con isviluppo di gas; e usando molecole eguali di zincoetile e di silicato tetraetilico, digerendo per più ore, distillando la materia, e trattandola di nuovo collo zincoetile, si ha come primo prodotto l'etere silicico propionico, indi, ma più difficilmente, il composto $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$, liquido che bolle a 155°,5, della densità di 0,8752 a 0°, e colla densità del vapore (determinata col metodo di Hoffmann) = 179,0, essendo la teoria = 176,0.

È inalterabile all'aria, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere: gli fu dato il nome di *etere silicodietilacetonico*. Differisce dall'etere silicopropionico perchè non è intaccato dal gas ammoniaco, nè coll'acido solforico produce l'acido silicopropionico. Dalla potassa è intaccato lentamente, ingenerando l'acido silicopropionico.

Trattato coi cloruri acetico o benzoico, fa scam-

by Google

bio del gruppo OC^2H^3 col cloro; la reazione avviene a 200°, ed a norma delle proporzioni del cloruro adoperato, si ottiene:

$$Si(C^2H^5)^2C^2H^3OCl, \text{ ovvero } Si(C^2H^5)^2Cl^2.$$

Il primo di tali composti bolle a 148° ed il secondo o *cloruro di silicio dietilico* a 129°. Sono liquidi ambedue, fumanti all'aria; bruciano di fiamma verde lasciando un residuo di silice. L'alcole e l'acqua li decompongono. Scaldati con un misto di acido e di anidride acetica, cedono il cloro per l'ossiacetile.

Il prodotto che si forma quando sono decomposti dall'acqua è uno sciloppo denso, inodoro, che non si rassoda a — 15°, e che bolle più alto del mercurio; sembra rappresentabile dalla formola $Si(C^2H^5)^2O$.

Ladenburg lo denominò silicodiacetone, quantunque non possegga veruna delle reazioni degli acetoni.

Continuando a fare reagire il sodio collo zincoetile sull'etere silicico si ottiene l'*etere silicoeptilico* $Si(C^2H^5)^3OC^2H^5$, liquido il cui peso specifico a 0° è $=0,8444$; che bolle a 153°, e il cui vapore ha la densità $=161,1$ (densità teorica $=160$). Si distingue dal silicioetile $Si(C^2H^5)^4$ per ciò che, mentre questo non è attaccato dall'acido iodidrico e dall'acido solforico, esso è sciolto dall'acido solforico e convertito dall'acido iodidrico in $[Si(C^2H^5)^3]^2O$ (vedi pag. 762).

Ladenburg, ponendo in confronto le proprietà fisiche dei diversi termini della serie dei derivati etilici del silicio, fece vedere come procedano tra di loro regolarmente il punto di bollitura e la densità:

		Punto di bollitura	Densità a 0°
Etere ortosilicico	$Si(C^2H^5)^4O^4$	165°,5	0,9676
Etere silico-propionico	$Si(C^2H^5)^4O^3$	158, 5	0,9207
Etere silico-dietilacetonico	$Si(C^2H^5)^4O^2$	155, 5	0,8752
Etere silico-eptilico	$Si(C^2H^5)^4O$	153	0,8414
Silico-etile	$Si(C^2H^5)^4$	152, 5	0,7653

Solfati di etile. — L'acido solforico dà nascimento a due solfati d'etile, uno dei quali è neutro e l'altro è acido, secondo che scambia uno o due atomi del suo idrogeno basico con altrettanti di etile.

Il solfato acido di etile od acido solfovinico ha per formola:

$$(SO^2)'' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OH, \end{cases}$$

ed il solfato neutro

$$(SO^2)'' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5. \end{cases}$$

Solfato monetilico, od acido etilosolforico, od acido solfovinico, o anche acido solfetilico SO^2, OC^2H^5, OH. — Dabit fu il primo che diede qualche notizia dell'esistenza di esso nel 1800, avendolo riscontrato nel residuo della preparazione dell'etere coll'alcole e l'acido solforico. Sertuerner ne ripigliò lo studio nel 1819, ed Hennel nel 1826 annunziò di averlo ottenuto col gas olefico C^2H^4 e l'acido solforico direttamente, risultato che fu posto in dubbio per lungo tempo, ma venne poi confermato, pochi anni sono, dalle esperienze di Berthelot. Fu esaminato da parecchi chimici illustri, tra cui Gay-Lussac, Dumas e Boulay, Serullas, Liebig e Woehler, Magnus, ecc.

Per prepararlo si versa dell'acido solforico concentrato a grado a grado in una quantità di alcole assoluto eguale o quasi a quella dell'acido, agitando di mano in mano che si fa la mescolanza, e tenendo il recipiente immerso nell'acqua fredda affine di evitare un soverchio inalzamento di temperatura. Si tiene in luogo tiepido per ventiquattr'ore, od anche si scalda per pochi minuti in bagno maria, indi si diluisce con acqua, e poi si satura con carbonato di barita, ovvero di piombo.

Si feltra il liquido per separarlo dal precipitato di solfato baritico o piombico, e si svapora a blando calore. Il solfoetilato metallico cristallizza per raffreddamento. Si ridisciogliè nell'acqua il sale cristallizzato e si precipita la barita con acido solforico in proporzione di stretta equivalenza (se trattasi di sale piombico si decompone coll'acido solfidrico) e si concentra nel vuoto o sotto campana con acido solforico o cloruro di calcio. La reazione avviene tra una molecola di alcole e una molecola di acido solforico con formazione dell'acido solfetilico e di acqua. Non tutto l'alcole si trasforma giammai nel nuovo prodotto, e questo perchè l'acqua che si ingenera si combina con la parte dell'acido solforico agente, e lo converte in un idrato incapace di operare coll'alcole.

Quando si tenga bassa la temperatura l'acido solforico e l'alcole rimangono inattivi; tra 10 e 15° la reazione avviene, ma in un tempo lungo; a 100° è immediata. Se ad una molecola di acido solforico si aggiungano due di alcole, è più facile che si rallenti la reazione nel raffreddare; ma tanto in questo caso, quanto nel primo, non più di $^{77}/_{100}$ dell'acido solforico sono convertiti in acido solfetilico. Se poi si uniscono due molecole di acido per una di alcole, la produzione dell'acido solfetilico corrisponde a $^{54}/_{100}$ dell'acido solforico adoperato; quantità che rimane invariabile, per quanto si lascino gl'ingredienti a reagire, ovvero che si scaldi a 100°.

Si può anche prepararlo facendo passare del vapore d'etere nell'acido solforico concentrato e scal-

Google

dato a 100°, diluendo poi con acqua e procedendo pel rimanente come fu esposto di sopra.

Per ottenerlo dall'etilene e dall'acido solforico Berthelot operò come stiamo per dire: empì di gas olefico un ampio pallone vuoto della capacità di 31 a 32 litri, e v'aggiunse in più volte 900 grammi di acido solforico puro e bollito e qualche chilogrammo di mercurio, agitando forte e di continuo. A termine di 5300 scosse all'incirca l'assorbimento del gas è quasi compiuto. Si toglie il liquido dal pallone, si diluisce con acqua, si satura con carbonato di barita o di piombo, ecc.

L'acido solfetilico concentrato nel vuoto ha l'aspetto di un liquido sciloppose, incoloro, di sapore agrissimo; è solubile nell'acqua e nell'alcole in qualsivoglia proporzione; non si discioglie nell'etere. Ha la densità di 1,315 ad 1,317 a 16°.

Stando a sè si altera col tempo. Scaldandolo svolge dell'etere e fornisce dell'acido solforico; inalzando di più la temperatura si incarbonisce, svolgendo etilene e anidride solforosa. Quando è diluito con acqua e portato all'ebollizione si sdoppia in alcole ed in acido solforico acquoso. Trattato coll'acido nitrico o coll'acido solforico si scompone a caldo; scaldato col perossido di manganese o col bicromato di potassa dà origine ad aldeide.

Etilosolfati. — Il solfato monetilico od acido solfetilico non contiene più che un atomo d'idrogeno sostituibile dai metalli, per cui è monobasico. La formola generale de' suoi sali corrisponde adunque a

$$(SO)'' \begin{cases} OC^2H^5 \\ OMe'. \end{cases}$$

Gl'etilosolfati sono di aspetto perlaceo, cristallizzabili e untuosi al tatto. Si sciolgono tutti nell'acqua. Parecchi sono anidri; altri contengono acqua di cristallizzazione, la quale perdono per lo più nel vuoto e coll'aiuto dell'acido solforico, o scaldandoli a 100, ed in qualche caso a più alta temperatura, ma decomponendosi parzialmente. Si sciolgono nell'alcole e qualcuno anche nell'etere, come sarebbe l'etilosolfato d'ammoniaca. Sciogliendoli in tenue quantità d'acqua producono un grado sensibile di raffreddamento. Molti di essi non si alterano stando all'aria; sono deliquescenti gli etilosolfati di ammoniaca, soda, litina e zinco.

In soluzione acquosa, facendoli bollire si scompongono; ma coll'aggiunta di qualche goccia di potassa gli etilosolfati alcalini sono interamente preservati. Parecchi di essi possono essere conservati per più anni senza che si guastino, mentre che si scompongono spontaneamente quelli di barita, di stronziana, di allumina, di piombo, di argento, di ferro e di manganese.

Scaldandoli in contatto dell'aria, ardono con fiamma azzurriccia; distillati a secco, dapprima svolgono dell'etere e dell'alcole insieme coll'acqua di cristallizzazione; in appresso danno olio pesante di vino, gas olefico, anidridi carbonica e solforica, ed un residuo di carbone metallico con solfato.

Distillandoli con varii sali alcalini, quali gli ossalati, i cianuri, i solfuri, ingenerano un solfato neutro ed un etere etilico nuovo. Pertanto da una mescolanza di etilosolfato di potassa e di cianuro potassico si ottiene del cianuro d'etile e del solfato potassico.

Scaldati con acido solforico concentrato, sprigionano etere, od alcole se diluiti; coll'idrato di potassio riproducono l'alcole; colla calce viva danno origine prima ad alcole, indi ad olio pesante di vino e gas olefico.

Scaldati col perossido di manganese o col bicromato potassico, producono aldeide, olio di vino, ed altri prodotti di decomposizione.

L'etilosolfato di potassio distillato col nitro dà nascimento ad un liquido oleoso pesante, che contiene nitrato acetoetilico $C^8H^{14}Az^2O^6$, ad un composto di due molecole di nitrato etilico ed una molecola d'aldeide $(C^2H^5AzO^3)^2,C^2H^4O$, il quale si produce dal nitrato etilico per eliminazione di AzO^2H.

L'etilosolfato di bario scaldato a 250° con quattro molecole di ammoniaca dà nascimento ad etilammina, solfato d'ammoniaca e solfato di barita.

Guthrie avendo sottoposto ad elettrolisi l'etilosolfato di potassa in soluzione acquosa concentrata e fredda, con fili di platino per elettrodi, separati da un setto poroso, e una pila di quattro elementi di Bunsen, vide svilupparsi al polo positivo anidride carbonica ed ossigeno, accompagnati da odore d'aldeide, mentre nel liquido si rendeva libero dell'acido solforico; al polo negativo si ridusse il potassio, che scomponendo l'acqua formò potassa e svolse idrogeno. Sostituendo al platino del polo positivo un elettrodo di zinco amalgamato, ivi si depose dell'etilosolfato di zinco senza svolgimento di gas, coll'odore d'aldeide; al polo negativo apparvero bolle d'idrogeno e si formò carbonato di potassa.

Gli *etilosolfati* si preparano in generale o facendo agire l'acido solfetilico sui carbonati o sugli ossidi metallici, ovvero per doppia decomposizione coll'etilosolfato di barita o con quello di piombo, e i solfati metallici solubili.

L'acido solfetilico decompone anche i solfiti, come fa pei carbonati.

Etilosolfato di potassa, C^2H^5K,SO^4. — Cristallizza facilmente in grandi tavole od in lamine incolore anidre, somiglianti al clorato di potassa. Ha sapore zuccherino e salato. Non si altera nell'aria secca; nell'umida cade in deliquescenza. Si scioglie in 0,8 parti d'acqua a 17°, ed è insolubile nell'alcole assoluto e nell'etere.

Schabus osservò che i suoi cristalli appartengono al sistema clinorombico colle faccie $m\ p\ e^1$; valore degli assi: a, asse principale; b, diagonale obliqua;

Digitized by Google

c, diagonale orizzontale :: 1 : 0,6149 : 0,5730. L'angolo di a e b = 80° 27'. L'inclinazione delle faccie nel piano diagonale obliquo e dell'asse principale m : e = 86° 53', e^1 e^1 = 60° 30', p : e : 96° 33'. La clivatura è perfettamente parellela a p.

Etilosolfato di soda, C^2H^5Na,SO^4+H^2O. — Cristallizza in tavole esagonali, contenenti 10,78 per 100 d'acqua di cristallizzazione, che sfioriscono nell'aria calda, e si fondono a 86° in un liquido incoloro. Quando è anidro non si fonde più, ma si decompone al di sopra di 100°. Si scioglie (in istato anidro) in 0,61 parti d'acqua a 17° ed è anche più deliquescente del sale di potassa.

Etilosolfato d'ammoniaca, C^2H^5,AzH^4,SO^4. — È in cristalli anidri, fusibili a 62°, deliquescentissimi, solubilissimi nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, e si ottiene per doppia decomposizione col carbonato di ammoniaca e l'etilosolfato di barita, e coll'ossalato d'ammoniaca e l'etilosolfato di calce.

Etilosolfato di litina, $C^4H^5LiSO^4,H^2O$. — È in cristalli molto deliquescenti.

Etilsolfato di barita, $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Ba}(SO^4)^2+2H^2O$. — Cristallizza in bei prismi di base rombica, isomorfi col metilosolfato, e contenenti 8,48 per 100 d'acqua di cristallizzazione, che perde nel vuoto. Si scioglie in 0,92 parti d'acqua a 17°, si scioglie pure nell'alcole ordinario; quando è anidro non si altera scaldandolo a 100°; se è idratato si scompone lievemente. I suoi cristalli appartengono al sistema clinorombico colle faccie m, h^1, p, $b^{1/2}$, o^1. I valori degli assi, $a : b : c$ = 1 : 0,9790 ; 0,8229. L'angolo di a e b = 84° 38'. L'inclinazione delle faccie nel piano della diagonale obliqua e dell'asse principale $m : n$ = = 80° 20' ; $b^{1/2} : b^{1/2}$ = 96° 44' ; $m : p$ = 93° 26' ; $h^1 : o^1$ = 121° 18'. La clivatura è perfettamente parallela ad h^1.

Quando si fa bollire in soluzione, il liquido si fa acido e s'intorbida. Saturandolo a quel punto col carbonato di barita, feltrando e svaporando, se ne ha un sale che Gerhardt considerò come isomero dell'etilosolfato, ed a cui diede nome di *parationato baritico*. Berthelot, per lo contrario, opina che sia una combinazione più stabile dell'etilosolfato di barita, ed in prova adduce che si ottiene sempre tale dall'acido solfoetilico ottenuto dall'etilene.

Etilosolfato di stronziana, $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{St}(SO^4)^2$. — È in grossi cristalli anidri, solubilissimi nell'acqua.

Etilosolfato di calce, $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Ca}(SO^2)^2+H^2O$. — Si ottiene neutralizzando l'acido solfetilico col carbonato di calce, feltrando e concentrando nel vuoto o sopra l'acido solforico.

Cristallizza in tavole esagonali allungate e sottili e sembra isomorfo col sale baritico; esposto all'aria non isfiorisce, nè va in deliquescenza. Contiene 11,7 per 100 di acqua, che perde nel vuoto od a 80°. Si scioglie nel proprio peso di acqua a 8°; in 0,8 a 17°; in 0,63 a 30°; in qualsivoglia proporzione nell'acqua bollente. È meno solubile nell'alcole, ed insolubile nell'etere. Quando è anidro incomincia a decomporsi a 120°. I suoi cristalli appartengono al sistema clinorombico; le facce dominanti m : h^1 ; la inclinazione di h^1 : m nel piano della diagonale obliqua e dell'asse principale = 80° 8'.

L'etilosolfato di calcio, che fu ottenuto da Berthelot nella preparazione col gas olefico, è più stabile che non il precedente, come si disse dell'etilosolfato stabile di bario rispetto a quello preparato coll'acido etilosolforico dall'alcole. Il detto chimico crede che facilmente sia identico coll'altionato di calce di Regnault.

Etilosolfato di magnesia, $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Mg}(SO^4)^2+2H^2O$. — È in cristalli solubilissimi nell'acqua, insolubili nell'alcole e nell'etere, contenenti 20,8 per 100 di acqua di cristallizzazione, la cui metà si svolge a 80° e il rimanente a 90°.

Etilosolfato di allumina. — Composto gommoso e deliquescente.

Etilosolfato di cadmio, $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Cd}(SO^4)^2+H^2O$. — È in lunghi prismi limpidi, molto solubili nell'acqua e nell'alcole, ed insolubili nell'etere.

Etilosolfato di zinco, $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Zn}(SO^4)^2+H^2O$. — È in grosse tavole scolorite, solubilissime nell'acqua e nell'alcole, insolubili nell'etere.

Etilosolfato di cobalto, $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Co}(SO^4)^2+H^2O$. — È in cristalli di un rosso cupo, inalterabili all'aria, solubili facilmente nell'acqua e nell'alcole ed insolubili nell'etere.

Etilosolfato di niccolo, $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Ni}(SO^4)^2+H^2O$. — È in cristalli granulosi verdi, solubilissimi.

Etilosolfato di rame, $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Cu}(SO^4)^2+2H^2O$. — Cristallizza in prismi dritti di base rettangola od in lamine di un bell'azzurro. L'acqua e l'alcole lo sciolgono facilmente e l'etere non lo scioglie.

Etilosolfato ferroso. — Si può preparare facendo sciogliere del ferro nell'acido solfetilico diluito. Cristallizza in prismi verdognoli di grande alterabilità.

Etilosolfato ferrico. — Si prepara sciogliendo l'idrato ferrico nell'acido diluito. Cristallizza con difficoltà in tavole gialle e deliquescenti, solubili nell'acqua e nell'alcole ed insolubili nell'etere.

Etilosolfato manganoso, $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Mn}(SO^4)^2+2H^2O$. — È in tavole di un arancio d'aurora, inalterabili all'aria, solubili con grande agevolezza nell'acqua e nell'alcole ed insolubili nell'etere.

Etilosolfato di piombo, $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Pb}(SO^4)^2+H^2O$. — Cristallizza in tavole trasparenti e scolorite, solubili molto nell'acqua e nell'alcole e possedenti rea-

zione alcalina. I suoi cristalli, che si alterano col tempo, contengono 7,28 per 100 di acqua di cristallizzazione, che perdono nel vuoto, o per opera del calore.

Facendone digerire la soluzione con idrato di piombo precipitato di recente, se ne ha un sale basico incristallizzabile $(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Pb}(SO^4)^2,\overset{\prime\prime}{Pb}O$, il quale è solubile nell'acqua e nell'alcole.

Quando si satura coll'ammoniaca la soluzione dell'etilosolfato neutro, si svapora il liquido e si ripiglia con acqua il residuo, si hanno dalla nuova soluzione, posta a svaporare, pagliuole cristalline che contengono piombo ed ammoniaca.

Etilosolfato mercurico. — Sale instabile e deliquescente.

Etilosolfato d'argento, $C^2H^5AgSO^4 + H^2O$. — È in pagliuole splendenti, solubili nell'acqua e nell'alcole e che non perdono l'acqua di cristallizzazione che a temperatura in cui si distruggono.

Etilosolfato di urano. — Sale deliquescente, di cristallizzazione malagevole e di colore giallo, e che si scompone fra 60 e 70°.

Acido cloroetilsolforico $(SO\,Cl^2)'' \begin{cases} C^2H^5O \\ HO \end{cases}$. — Hind ottenne il cloroetilsolfato di sodio facendo agire a caldo il cloruro di etile clorato, avente il punto di bollitura a 63°, con due molecole di solfito di soda in soluzione acquosa, per ventiquattr'ore. Il prodotto della reazione fu purificato col mezzo dell'acido solforico dall'eccedenza del solfito e del cloruro di sodio, scaldando a bagno maria, indi fu neutralizzato col carbonato di soda, evaporato a secco, e ripreso coll'alcole, il quale sciolse un sale avente la composizione del cloroetilsolfato di soda.

Solfato dietilico, o solfato neutro di etile, od ortosolfato di etile, $(SO^2)''(C^2H^5O)^2$. — Fu scoperto da Wetherill. Si forma allorquando si fanno assorbire i vapori dell'anidride solforica nell'etere anidro. Per prepararlo si circonda di ghiaccio e sale un pallone con etere puro e vi si fanno arrivare i vapori di anidride solforica sviluppati dall'acido solforico fumante. Il liquido a poco a poco piglia consistenza sciloppo-sa. Acciocchè l'etere non contenga acqua, nè alcole, dev'essere stato distillato più volte col sodio.

Si aggiunge al liquido un volume eguale di etere agitando e quindi 4 volumi di acqua; si separa per tal modo in due strati, e da quello di sopra è contenuto il solfato neutro di etile. Si decanta, si agita con latte di calce per separarne l'acido solforoso e decolorarlo; si lava con acqua, si feltra e si scalda entro storta per iscacciare l'etere ordinario che contiene. Si versa il residuo della storta entro cassula, si lava più volte con piccola quantità d'acqua, si toglie questa accuratamente con liste di carta bibula e si secca sotto campana nel vuoto con acido solforico.

È un liquido oleoso, di sapore acre e bruciante, di odore simile a quello della menta piperita. Forma macchie sulla carta, che scompajono dopo qualche tempo. Non ha colore quando è puro, ma per lo più è giallognolo a cagione di qualche impurità. Difficilmente si può distillare senza che si alteri, perchè annerisce fra 130 e 140°, svolgendo anidride solforosa, alcole e poscia etilene. Il suo peso specifico è = 1,20.

L'acido nitrico fumante lo scioglie senza alterarlo, onde l'acqua lo precipita intatto. Se si satura quasi per intero con potassa la soluzione nitrica e poi si scalda, si forma dell'acido nitroso. Trattato in ugual modo coll'acido cloridrico e la potassa, ingenera un olio più denso dell'acqua, di odore gradevole di mela.

Assorbe il cloro senza essere scomposto a freddo, ed è neppure scomposto dall'acido solfidrico eziandio a freddo.

Il potassio lo aggredisce a caldo con isviluppo di calore e di luce, dando origine a varii prodotti, fra cui il solfidrato d'etile. Il solfidrato di potassa lo converte in solfidrato d'etile ed in solfato alcalino.

In contatto dell'acqua, scompare a termine di qualche tempo a freddo, ed istantaneamente a caldo, mentre il liquido si fa acido. Facendo bollire svolge dell'alcole, e il liquido saturato col carbonato di barita ingenera un sale solubile, il quale svaporato blandamente si depone in pagliette che appariscono in copia maggiore quando s'aggiunga dell'alcole al liquido concentrato. Wetherill suppose che fosse metionato di barita. L'acqua madre contiene un secondo sale, che cristallizza in sottili aghetti dall'alcole, e che possiede la composizione dell'isetionato di barite.

Etere clorosolforico,

$$C^2H^5ClSO^3 \text{ ovvero } C^2H^5O,Cl,(SO^2).$$

Kulmann, facendo arrivare i vapori di etere cloridrico nell'anidride solforica, ottenne un liquido fumante, che poscia non esaminò. Petzold ripigliò l'argomento, e versando detto liquido nell'acqua raffreddata a 0°, n'ebbe uno strato oleoso, che stava al fondo, che lavò, seccò col cloruro di calcio ed a cui diede il nome di etere clorosolforico.

Liquido di consistenza oleosa, incoloro, rifrangentissimo, di odore molto acuto, e che punge gli occhi in modo doloroso. Ha la densità = 1,379 a 0°; possiede un coefficiente elevato di dilatazione. Distillandolo sotto la pressione ordinaria si decompone; ma passa inalterato operando nel vuoto, a temperatura di 70 a 110°, lasciando un tenue residuo colorato. È insolubile nell'acqua fredda, solubile nella calda con lieve decomposizione. Scaldato a 100° in cannello chiuso, con acqua, ingenera un poco di etere comune, etere cloridrico, acido cloridrico ed acido solforico. Coll'alcole si riesce alla medesima

Digitized by Google

reazione, tranne che, in cambio di acido cloridrico, si ha cloruro di etile. Gli alcali ed i loro carbonati in soluzione non lo decompongono che lentissimamente a freddo; a caldo l'azione è pronta, con formazione di una tenue quantità di un sale organico, mentre il più dà nascimento a cloruro e solfato alcalino. L'ammoniaca lo aggredisce con vivacità, e ne produce un composto cristallizzato.

Quando si fa agire in cannello chiuso del cloruro di etile con anidride solforica in grande eccedenza e si dibatte, se ne ha un liquido giallognolo, che si scioglie nell'acqua, e che saturato col carbonato di barita, indi decomposto con carbonato di potassa, fornisce il sale potassico di un acido

$$C^2H^3(OH)\begin{cases}SO^3HO\\SO^3HO,\end{cases}$$

il quale sembra derivare come prodotto secondario dalla formazione dell'etere clorosolforico. Di fatto si riscontra anche nelle acque di lavacro del detto etere, preparato come si disse. La sua genesi si spiega per l'azione dell'acqua sopra un composto che si formerebbe tra una molecola di cloruro di etile e due molecole di anidride solforica

$$C^2H^5Cl+2SO^3=C^2H^3OH\begin{cases}SO^2Cl\\SO^2HO.\end{cases}$$

Acido solfetammico, $C^4H^{23}AzS^2O^8$. — È un derivato del solfato neutro di etile, e che si produce tra questo e il gas ammoniaco secco, senza che si svolga nè alcole, nè acqua, e con isviluppo di calore. È solubile facilmente nell'acqua e nell'alcole, ed il prodotto per evaporazione fornisce cristalli fogliacei ed agglomerati di solfetammato d'ammoniaca. Trattando questo sale coll'ossido di piombo, si ha il solfetammato piombico che si decompone col mezzo dell'acido solfidrico. Si feltra, si concentra per evaporazione, e si ha l'acido solfetammico disciolto, che si decompone per ebollizione, ingenerando dell'acido solforico libero.

Solfetammato d'ammoniaca, $C^4H^{22}(AzH^4)AzS^2O^8$. — È deliquescente all'aria umida; si fonde al dissotto di 100°; a più forte calore brucia di fiamma poco luminosa, svolgendo odore di solfuro d'etile. Si scioglie con facilità nell'acqua e nell'alcole, ma non è solubile nell'etere. La soluzione è neutra alle carte colorate e di sapore sciocco; non precipita le soluzioni metalliche; a freddo, cogli alcali, svolge ammoniaca.

Aggiungendogli cloruro di bario ed acido nitrico, non precipita solfato di barita; facendo bollire s'intorbida e lo depone.

Scaldando il solfetammato d'ammoniaca umido a 100° o poco più, diventa acido in breve e contiene dell'acido solforico. Se gli si aggiunge del bicloruro di platino e dell'acido cloridrico per precipitare l'ammoniaca, si feltra il liquido che contiene bicloruro di platino in eccedenza, indi si svapora a bagno maria, se ne ritraggono cristalli di cloroplatinato di etilammina.

Mescolato con barita e svaporato al bagno maria, non se ne ha che solfato di barita.

Fatto bollire col carbonato di barita o coll'ossido di piombo fino a scacciamento di tutta l'ammoniaca, e distillando con potassa, se ne ottiene dell'etilammina.

Solfetammato di barita. — Si fa bollire la soluzione del sale d'ammoniaca con carbonato di barita, e il loro prodotto rimane, per evaporazione, in forma di una massa solubilissima, di cristallizzazione malagevole.

Solfetammato di piombo. — Si prepara bollendo dell'ossido di piombo col solfetammato d'ammoniaca e separando l'eccedenza del piombo disciolto col mezzo di una corrente di anidride carbonica. Cristallizza in aghetti solubilissimi nell'acqua e nell'alcole acquoso, poco solubili nell'alcole assoluto.

Solfiti di etile. — All'acido solforoso si attribuiscono tre formole diverse, essendochè i chimici sogliono rappresentarlo con

$$S''\begin{cases}O^3H\\H,\end{cases}\text{ ovvero }S''\begin{cases}O^2H\\OH,\end{cases}\text{ ovvero }(SO)''\begin{cases}OH\\OH.\end{cases}$$

Comunque sia, l'acido suddetto contiene sempre due atomi d'idrogeno, sostituibili da due radicali alcolici, onde si dovrebbero avere un solfito di etile acido ed un solfito neutro.

Nacquet, considerando che si hanno tre solfiti di etile, due dei quali della stessa composizione, ma con proprietà differenti, preferisce di considerare l'acido solforoso, come la seconda formola lo esprime, cioè con $S''\begin{cases}O^2H\\OH,\end{cases}$ in cui un atomo d'idrogeno sarebbe unito al solfo coll'intermezzo di un atomo solo d'ossigeno e l'altro con due, di modo che ciascuno dei due atomi d'idrogeno dovrebbe possedere proprietà differenti dall'altro. Stando a tale ipotesi, i tre solfiti d'etile sarebbero rappresentati come segue:

1° *Solfito neutro*, $S''\begin{cases}O^2C^2H^5\\OC^2H^5\end{cases}$;

2° *Acido etilosolforoso*, $S''\begin{cases}O^2H\\OC^2H^5\end{cases}$;

3° *Acido eteresolforoso* (di proprietà acide meno manifeste del primo), $S''\begin{cases}O^2C^2H^5\\OH.\end{cases}$

Kekulé, Kolbe, Eidermann e Claus attribuirono una costituzione ben diversa all'acido etilesolforoso, facendolo cioè derivare dall'acido solforico SH^2O^4, nel quale un ossidrile HO sia surrogato da una molecola di etile C^2H^5.

Comunque sia di tali controversie, noi reputiamo più conforme alla ragione di seguire l'avviso del Nacquet, e però ci atterremo alla maniera da esso preferita per designare la costituzione dei solfiti di etile.

Digitized by Google

Acido etilosolforoso o *solfito monoetilico* ed *acido iposolfetilico* od *acido etilosulfonico*. — Fu scoperto da Loewig e Weidmann e studiato posteriormente da Kopp, Muspratt, Carius ed Endermann. Piglia nascimento dall'azione protratta dell'acido nitrico sul mercaptano e sul bisolfuro di etile, e da quella dello stesso acido, un po' diluito, sul solfocianato etilico; oppure dal detto solfocianato quando si tratta col clorato di potassa e l'acido cloridrico insieme.

Bender l'ottenne in istato di sale sodico scaldando dell'ioduro d'etile a 130° con una soluzione concentrata di solfito di soda.

La reazione tra il mercaptano e l'acido nitrico, ossia l'ossigeno di esso, si esprime con

$$\underbrace{S\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right.}_{\text{mercaptano}} + O^3 = \underbrace{S\left\{\begin{matrix}O^2H\\OC^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{ac. etilosolforoso.}}$$

Quella del solfocianato con acido nitrico dà

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}(CS)''\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{solfocianato d'etile}} + 2H^2O + O^3 = \underbrace{S\left\{\begin{matrix}O^2H\\OC^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{acido etilosolforoso.}} + CO^2 + AzH^3$$

La reazione tra l'ioduro d'etile e il solfito di soda corrisponde all'equazione:

$$C^2H^5I + SNa^2O^3 = \underbrace{S(C^2H^5)NaO^3}_{\text{etilosolfato di soda.}} + NaI$$

Per prepararlo, si scalda a blando calore il mercaptano od anche il bisolfuro di etile con acido nitrico della densità di 1,23, protraendo la reazione per un certo tempo. Si svolgono de' vapori nitrosi in abbondanza, dacchè la reazione procede violenta, e si produce un olio più denso dell'acqua, su cui si deve insistere coll'acido nitrico, finchè qualsivoglia reazione sia cessata. Si svapora a bagno maria per iscacciare l'eccedenza dell'acido nitrico, si diluisce con acqua, si satura con carbonato di piombo, si feltra e si concentra. Dal liquido concentrato, nel raffreddare, cristallizza l'etilosolfito di piombo, che indi si decompone sciolto in acqua con acido solfidrico; si feltra di nuovo e si concentra al bagno maria. La saturazione col carbonato di piombo ha per iscopo di separare l'acido solforico che s'ingenera costantemente nella reazione, e in copia tanto maggiore quanto più l'acido nitrico è concentrato.

Muspratt lo preparò col solfocianato d'etile e l'acido nitrico nel modo seguente: si versano parti uguali d'acido nitrico diluito e solfocianato d'etile entro pallone a cui si connette un apparecchio a reflusso, e poi si scalda lentissimamente. Da principio la reazione è molto vivace con isviluppo di vapori nitrosi di biossido d'azoto e di anidride carbonica, indi va sedando. Se l'acido nitrico è molto diluito, non pigliano nascimento che lievi quantità di acido solforico; se più concentrato, l'acido solforico è in proporzione maggiore.

Allorquando l'ossidazione del solfocianato d'etile sia compiuta, si versa il liquido in cassula di porcellana e si svapora in bagno maria, finchè l'eccedente acido nitrico rimanga espulso. Se ne ha un liquido di lieve odore agliaceo e della consistenza dell'acido solforico, che si diluisce con acqua, si satura con carbonato di barita, si feltra e si svapora. Si depongono grossi cristalli di etilosolfito di barita, che si fanno ridisciogliere nell'acqua, si precipitano con alcole e si fanno ricristallizzare. Volendosi poi l'acido libero, si decompone il sale baritico con acido solforico in lieve eccedenza, si feltra, si satura con carbonato di piombo il liquido feltrato, si rifeltra e si concentra in bagno maria.

L'acido etilosolforoso è un liquido di consistenza oleosa e del peso specifico di 1,30, inodoro, di sapore acido e che lascia un gusto sgradevole in bocca. Raffreddandolo forte depone dei cristalli limpidi. Attrae l'umidità dell'aria e si scioglie in qualsivoglia proporzione nell'acqua e nell'alcole. Può sostenere una temperatura elevata senza decomporsi; tuttavolta, quando si calcina a forte calore svolge dell'acido solforico e dell'anidride solforosa. Fondendolo con idrato di potassio, fornisce una massa, da cui l'acido cloridrico sviluppa dell'anidride solforosa in abbondanza.

Etilosolfiti. — Corrispondono alla formola generale $SO^3C^2H^5Me' = S''\left\{\begin{matrix}O^2Me'\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$. Sono per lo più solubili e di un sapore sgradevole che somiglia a quello dell'acido etilosolforoso. Non si scompongono che a forte calore incarbonendosi, svolgendo dell'anidride solforosa e dei vapori solforati fetidi, che bruciano con fiamma violacea.

Trattati coll'ossicloruro di fosforo, danno nascimento a cloruro etilosolforoso.

Etilosolfito di potassio, $S''\left\{\begin{matrix}O^2K\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$. — Si prepara saturando l'acido col carbonato di potassa, ovvero decomponendo il sale baritico con una quantità proporzionale di solfato di potassa. Si concentra per ebollizione, e quando la soluzione è satura depone nel raffreddare l'etilosolfito di potassa in cristalli deliquescenti ed incolori, lamellari ed opachi, che l'alcole discioglie difficilmente a freddo ed un poco più agevolmente per ebollizione. Scaldandolo fino a 120° in corrente d'aria secca perde 6,75 per 100 d'acqua; crescendo il calore si fonde, si decompone, svolge vapori fetidi e lascia a residuo una mescolanza di solfuro e di solfato potassico.

Etilosolfito di soda. — È in cristalli poco solubili nell'alcole freddo e meglio nel bollente, non può essere fuso senza decomposizione.

Digitized by Google

Etilosolfito d'ammoniaca. — Si satura con ammoniaca l'acido etilosolforoso, e concentrando per evaporazione si ha il sale in tavole deliquescenti, solubilissime nell'alcole.

Etilosolfito di barita, $(SO^3C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Ba} + H^2O$. — Si può ottenere saturando col carbonato di barita l'acido etilosolforoso.

È tanto solubile, che per averlo cristallizzato in bei prismi obliqui romboidali fa d'uopo evaporare lentamente la soluzione concentrata. Contiene 5 per 100 di acqua di cristallizzazione, che abbandona a 100°. È solubilissimo nell'alcole ordinario e nell'acqua; punto nell'alcole assoluto, il quale anzi lo precipita in aghetti setacei da una soluzione acquosa concentrata. Per distillazione secca si risolve in prodotti fetidi ed in residuo carbonoso piroforico. Fuso nell'idrato di potassio, e indi trattato coll'acido cloridrico, svolge dell'anidride solforosa e ingenera del solfato di barita.

Etilosolfito di calce. — Si forma coll'acido acquoso e il carbonato di calce, e si ottiene per concentrazione in cristalli limpidi, somiglianti a quelli del sale baritico, con acqua di cristallizzazione, che perdono per intero a 100°. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcole.

Etilosolfito di magnesia. — Cristallizza per raffreddamento dalla soluzione concentrata in prismi, che abbandonano l'acqua di cristallizzazione quando si scaldano, e sono agevolmente solubili nell'acqua e nell'alcole.

Etilosolfito di zinco, $(SO^3C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Zn} + 8H^2O$. — Si ottiene saturando a caldo l'acido etilosolforoso col carbonato di zinco. Si depone in cristalli confusi, uniti a modo di dendriti, efflorescenti nell'aria secca e deliquescenti nell'umida, fusibili pel calore in un liquido che si concentra in massa cristallina nel raffreddare. Scaldandolo a 120° perde 8,72 (2 atomi) per 100 di acqua, indi a 180° ne perde 14,24 (3 atomi), di modo che quando fu ottenuto a 180° contiene ancora $3H^2O$. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcole.

Etilosolfito di rame, $(SO^3C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Cu} + 5H^2O$. — Si prepara coll'acido etilosolforoso e il carbonato di rame, e riesce difficile di averlo in cristalli ben determinati, i quali sono in forma di prismi di un azzurro chiaro, che perdono tre molecole di acqua di cristallizzazione a 120°. Sono di grandissima solubilità nell'acqua e nell'alcole; scaldati in campanella, si rigonfiano, anneriscono e spandono odore sgradevole.

Etilosolfito ferroso. — Si ottiene facendo sciogliere il ferro metallico in una soluzione acquosa concentrata e bollente dell'acido. Pel raffreddamento si rappiglia in prismi incolori che sono solubilissimi nell'acqua e nell'alcole.

Etilosolfito manganoso. — Facendo sciogliere a caldo del carbonato di manganese in soluzione acquosa di acido etilosolforoso e concentrando, si rappiglia per raffreddamento in aghetti incolori, solubilissimi nell'acqua e nell'alcole.

Etilosolfito di piombo, $(C^2H^5)^2Pb''S^2O^6$. — Si ottiene col carbonato di piombo e l'acido; si concentra la soluzione, che nel raffreddare depone il sale in belle tavole incolore, solubilissime nell'acqua e nell'alcole e che diventano anidre scaldandole a 100°. Sottoposte a distillazione secca si rigonfiano, sobbollono e lasciano un residuo di solfuro e solfato di piombo.

Etilosolfito d'argento, $C^2H^5AgSO^3$. — Si satura l'acido acquoso e bollente col carbonato d'argento, e dal liquido si depone il nuovo sale in lamine incolore, solubili nell'acqua e nell'alcole.

Cloruro etilosolforoso, $S''\begin{cases}OCl\\OC^2H^5,\end{cases}$ od anche **Cloruro etilsolforico**, $C^2H^5SO^2Cl$, o **Cloruro etilosolfonico.** — Deriva dall'acido etilosolforoso per sostituzione di Cl ad HO e si ottiene facilmente distillando l'etilosolfito di soda con ossicloruro di fosforo in eccesso.

Liquido incoloro, lievemente fumante, del peso specifico di 1,357 a 22°,5; col punto di bollitura a 171°. È insolubile nell'acqua e facilmente solubile nell'alcole.

La potassa caustica lo converte in cloruro ed in etilosolfito di potassio; l'alcole in solfito etilico neutro. Scaldato da solo in cannello chiuso e graduatamente, si sdoppia in cloruro etilico ed in anidride solforosa. Pure in cannello chiuso, a 120°, insieme col percloruro di fosforo ingenera cloruro di solforile, cloruro etilico ed ossicloruro di fosforo:

$$C^2H^5ClSO^2 + PhCl^5 = SOCl^2 + C^2H^5Cl + PhOCl^3.$$

Carius, studiando il cloruro etilosolforoso, o cloruro etilosolforico che si dica, nella sua reazione cogli alcali, n'ottenne degli eteri, i quali sembrano identici cogli eteri solforosi, quantunque per certe differenze si possa arguire che ne sono isomeri soltanto. E di fatto, trattando colla barita gli eteri solforosi, se ne ha del solfito di bario, mentre quelli che derivano dal cloruro etilosolforico danno origine ad etilosolfonati.

L'alcole assoluto non agisce che dentro cannelli chiusi sul cloruro etilsolfonico. Il prodotto, separato che sia dall'acido solforoso e dal cloruro di etile che ne furono ingenerati, fornisce per l'azione dell'acqua un prodotto oleoso che la barita decompone in solfito ed in etilosolfonato di bario, e che contiene per conseguenza un misto di solfito di etile e di etilosolfonato di etile.

Ma per ottenere l'*etere etilsolfonico* $(C^2H^5)^2SO^3$ si fa agire l'alcolato di sodio C^2H^5NaO con eccedenza di alcole sul cloruro etilsolfonico diluito con etere

Digitized by

anidro, lasciando a sè la mescolanza per ventiquattro ore acciò la reazione sia compiuta.

Il prodotto, quando fu separato dal cloruro di sodio formatosi e dall'etere comune, bolle tra 200° e 220°, e contiene l'etere etilosolfonico, che si può separare facilmente per distillazione frazionata.

È un liquido incoloro che bolle a 207°,5 (corretto, a 213°,4); della densità di 1,1504 a 20°,4 e di 1,1712 a 0°. L'acqua lo decompone lentamente; la baryta lo converte in etilsolfonato di bario; l'ammoniaca alcolica ne dà nascimento ad etilsolfonato di etilammina, mentre il solfato di etile, col detto reattivo, a solfito d'ammonio e ad etilammina libera.

Carius in appresso paragonando la densità, il volume specifico e il punto di bollitura del solfito di etile e dell'etilosolfonato di etile, trovò le differenze seguenti:

	Densità a 0°	Volume specifico	Punto di ebollizione
Solfito di etile	1,1063	148,8 a 160°	160°,3 (0,764mm) Pierre
	1,1063	149,87 a 161, 3	161, 3 (0,760mm) Carius
Calcolato	1,1073	149,74 a 161, 3	
Etilsolfonato di etile . .	1,1712	146,15 a 213, 4	213, 4
Calcolato	1,1720	146,06	

È manifesto che le due combinazioni differiscono notevolmente tra di loro per le mentovate proprietà, onde il Carius ne deduce che il solfo deve essere contenuto nell'etilsolfonato di etile con un volume atomico più debole che nel solfito di etile, cioè con 14,9, mentre nel solfito di etile dev'essere con 22,6. Comunque sia, il solfo deve partecipare in maniera diversa alle due combinazioni, e il Carius opina che ciò avvenga per atomicità differenti per l'uno e per l'altro. Pertanto rappresenta i due corpi colle seguenti formole di struttura:

Solfito di etile

$$S\begin{cases}=O\\-C^2H^5O\\-C^2H^5O\end{cases}$$

Etilosolfonato di etile

$$S\begin{cases}=O\\=O\\-C^2H^5\\-C^2H^5O\end{cases}$$

Solfito di solfuro d'etile, $C^4H^{10}S^2O^3$? — È quell'olio pesante che si forma dapprima nella reazione tra il mercaptano e l'acido nitrico, quando si prepara l'acido etilosolforoso. È un liquido che ha densità di 1,24, che bolle fra 130 e 140°, distilla inalterato con acqua, e si decompone distillandolo solo, lasciando un residuo di carbone poroso.

Le analisi fattene da Loewig e Weidmann e da Ermanno Kopp non concordano fra di loro, principalmente per la proporzione dell'idrogeno e del solfo.

Quando si fa digerire con potassa fornisce del bisolfuro di etile e dell'alcole che si possono separare per distillazione, oltre ad un sale deliquescente e solubile nell'alcole che fu chiamato *bisolfacetilato di potassa* da Loewig e Weidmann. Non precipita i sali di piombo, di rame e di argento, e ingenera un precipitato bianco col sublimato corrosivo, nero col nitrato mercuroso.

Loewig e Weidmann attribuirono a questo sale la formola $C^2H^6K^2S^2O^4$, ma è controversa.

Solfito neutro di etile, od **etere solforoso**

$$S''\begin{cases}O^2C^2H^5\\OC^2H^5.\end{cases}$$

Fu scoperto da Ebelmen e Bouquet, indi studiato da Carius e Warlitz.

Per prepararlo si prendono 500 gr. di monocloruro di solfo (SCl), si versano in istorta tubulata fornita di apparecchio refrigerato a reflusso, si scalda a 60° e vi si fanno cadere in zampillo sottile 180 gr. di alcole assoluto. Si comincia a deporre del solfo, il quale deposito cessa quando furono aggiunte le ultime porzioni dell'alcole; in allora il liquido non possiede che un lieve odore di cloruro di solfo. Si mantiene per un'ora a 60°, indi si distilla, raccogliendo a parte ciò che passa a 150°, che è il solfito di etile puro.

Carius opina che la prima reazione dia origine a cloruro di solforile ed a solfidrato etilico:

$$2SCl + C^2H^6O = SOCl^2 + C^2H^6S.$$

Questi poi per mutua reazione danno nascimento a solfito etilico, cloruro etilico, acido cloridrico e solfo:

$$3SOCl^2 + 4C^2H^6S = (C^2H^5)^2SO^3 + 2C^2H^5Cl + 4HCl + 6S.$$

Può essere eziandio ingenerato tra il cloruro di solforile e l'alcole, adoperando alcole perfettamente anidro, ed aggiungendovi a goccie il cloruro di solforile, od anche tra l'alcole assoluto ed il cloruro etilicosolforoso (Carius).

Il solfito di etile è un liquido limpido ed incoloro, di un odore suo proprio, che ricorda quello della menta piperita, di sapore dapprima fresco, indi caldo e che lascia un gusto solforoso. Il suo peso specifico è 1,085 a 16°, e 1,106 a 0° (Pierre). Bolle a 160° (Ebelmen e Bouquet); a 150° (Warlitz). Non s'accende in contatto di un corpo ignito se non fu scaldato previamente, e arde di fiamma azzurrognola accompagnata da forte odore solforoso. È solubile in qualunque proporzione nell'alcole e nell'etere, d'onde l'acqua lo separa, indi gradatamente lo scompone

Digitized by Google

acquistandone odore di acido solforoso. La potassa in eccedenza lo sdoppia in alcole ed in solfito alcalino; ma qualora se ne aggiunga solo la metà di quanto sarebbe necessario per la decomposizione compiuta, il solfito d'etile non si sdoppia che a metà, con produzione di una molecola di alcole e di eteresolfito di potassa.

Il cloro lo intacca con vivacità, e se vi concorre la luce solare dà origine a cristalli di essacloruro di carbonio C^2Cl^6, con un liquido molto fumeggiante che contiene del cloruro di solforile $SOCl^2$ e cloruro di tricloruro acetile, od aldeide perclorata C^2Cl^4O.

Acido etere-solforoso, $S''(O^2C^2H^5)(HO)$. — Warlitz lo preparò nel modo seguente. Versò 500 gr. di sottocloruro di solfo entro storta tubulata, cui era aggiunto un refrigerante ascendente di Liebig, e scaldatolo a 60°, vi fece cadere in filo sottile 180 grammi di alcole assoluto. Si depone solfo; ma quando si aggiungono le ultime porzioni dell'alcole, cessa tale posatura, ed è quasi svanito l'odore del cloruro di solfo. Si continua a mantenere la temperatura a 60° per un'ora, poi si distilla. A 150° il liquido imbrunisce e passa solfito di etile insieme con un poco di cloruro di solfo, a togliere il quale si aggiunge dell'alcole assoluto allo stillato, si lascia a sè la mescolanza per qualche tempo, e si ridistilla. Ciò che passa a 150° è solfito di etile puro. Per trasformarlo in acido etilosolforoso gli si aggiunge a freddo una quantità determinata di potassa, sciolta in cinque volte il peso di acqua, raffreddando a 0°, e tenendo la mescolanza a temperatura comune, agitandola di frequente, finchè lo strato del solfito d'etile sia svanito. Si satura in allora l'alcali eccedente con anidride carbonica, e si evapora nel vuoto a secco. Si ripiglia la materia con alcole di 90 centesimali, si svapora a secco la soluzione alcolica, e si fa ricristallizzare dall'alcole il prodotto.

L'eteresolfito di potassa è isomero coll'etilosolfito corrispondente, è solubile nell'acqua e nell'alcole di 90° centesimali, poco solubile nell'alcole assoluto, sì a freddo che a caldo. Si separa dalla soluzione alcolica in isquammette fine e setacee. Preparato di recente non ha odore di sorta, ma a termine di qualche tempo comincia a diffondere quello del solfuro di etile. Scaldato coll'acido solforico concentrato, a temperatura in cui l'etilosolfato corrispondente si conserva inalterato, s'intorbida, depone goccioline oleose e svolge odore di mercaptano; scaldato da solo in campanella s'incarbonisce più presto che non l'etilosolfito.

Wurtz fece notare che, qualora fosse trattato colla potassa bollente, dovrebbe forse saponificarsi nelle condizioni in cui resiste l'isomero di esso. La qual facile decomposizione si può tuttavolta argomentare da ciò che, quando si prepara, sebbene si tenga la potassa in proporzione ristretta, si ottiene costantemente una quantità notevole di solfito alcalino.

Selenito di etile. — Redtlike, volendo preparare il selenioetile seguendo il processo indicato da Woehler e Dear per la preparazione del seleniometile, cioè distillando una soluzione di etilosolfato di bario col seleniuro di potassio, ottenne un liquido giallo rossigno, il quale trattato coll'acido nitrico diluito, indi coll'acido cloridrico, non fornì che traccie di cloruro di selenetile, mentre il prodotto principale corrispondeva ai cristalli di Joy, che sono di bicloruro di selenetile. Per purificarli furono ridisciolti in acqua, indi dibattuti con etere puro affine di togliere il cloruro di selenetile che non è assolutamente insolubile nell'acqua e nell'acido cloridrico; il liquido acquoso, evaporato, fornì dei cristalli monoclini bianchi, grossi, aventi a un dipresso la forma di quelli di solfato di soda.

Analizzandoli trovò che erano rappresentabili dalla formola C^2H^5SeO,HO,CCl, e li considerò come formati di etere selenioso e di acido cloridrico combinati insieme.

Wurtz fece notare giustamente che, data giusta quella formola, il composto conterrebbe un derivato etilato dell'acido idroselenioso (ignoto) SeO^2H^2, corrispondente all'acido idrosolforoso di Schutzenberger. Il vero etere selenioso dovrebbe avere la formola

$$C^2H^5SeO^2,HO.$$

Solfocarbonati di etile. Vedi vol. 3°, pag. 740 e seg.

Solfocianato di etile. Vedi SOLFOCIANICI ETERI.

ETILE (COMBINAZIONI CON ALCUNI METALLOIDI E COI METALLI) (*chim. gen.*). — L'etile fu indotto in combinazione diretta con alcuni metalloidi della famiglia dei carbonidi, cioè il *boro* ed il *silicio*, con quelli della famiglia dei solfacei, cioè l'arsenico, l'antimonio ed il bismuto, non che coi metalli leggieri e pesanti, senza differenza per la loro attitudine chimica e per la loro capacità atomica. In generale metalloidi o scempi e condensati e metalli sogliono averlo combinato in modo da rimanerne saturi, in tutto od in parte, e perciò si riscontrano più composti etilici appartenenti allo stesso radicale metallico. Nulla diciamo in questo luogo dei composti etilici dei metalloidi qui non indicati, perchè di essi fu trattato per singoli capitoli in ETILE (*ossido*, *cloruro*, *ioduro*, *solfuro*, *seleniuro*, ecc.). Nulla diremo poi dei *fosfuri di etile* o *fosfammine*, riserbandoci di parlarne quando occorrerà l'argomento delle combinazioni del fosforo coi diversi radicali.

Boroetile, $Bo(C^2H^5)^3$. — Fu preparato per la prima volta da Frankland e Duppa, che lo ottennero col processo seguito pure al presente, e che consiste nel porre insieme a reagire il borato di etile collo zincoetile in eccedenza. La reazione succede con isviluppo di calore, e conforme all'equazione:

$$\underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^3\\ Bo'''\end{matrix}\right\}O^3\right]}_{\text{borato di etile}} + \underbrace{3[Zn(C^2H^5)^2]}_{\text{zincoetile}} = \underbrace{3\left[\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ Zn''\end{matrix}\right\}O^2\right]}_{\text{etilato di zinco}} + \underbrace{2[Bo(C^2H^5)^3]}_{\text{boroetile.}}$$

Essendo il liquido formato dei due prodotti commisti, si distilla, raccogliendo ciò che passa fra 94 e 130°, e rettificandolo o due o tre volte, tenendo conto di quello che bolle a 95°. Così ottenuto è puro.

Frankland dimostrò che fra i due ingredienti succede una vera scomposizione doppia, e non una semplice sottrazione di ossigeno da parte dello zincoetile sull'etere borico, poichè, avendo fatto reagire dello zincoetile sul borato di etile, n'ebbe del boroetile e dell'etilato di zinco.

È un liquido incoloro, scorrevolissimo, di odore pungente, i cui vapori producono irritazione sulle membrane mucose ed eccitano la lagrimazione. Ha un peso specifico di 0,6961 a 23°; bolle a 95°; la densità del suo vapore è = 3,40; il calcolo condurrebbe a 3,38.

Quando i suoi vapori vengono in contatto dell'aria vi spandono fumi di un bianco azzurrognolo, anzi vi si infiammano ardendo di vampa bella, colorata di verde fuliginoso. Nell'ossigeno si accendono con iscoppio.

Non si scioglie nell'acqua, ma si scompone a poco a poco. È ossidato con violenza dall'acido nitrico concentrato, a termine di pochi minuti. Scaldato a 99° con acido cloridrico concentrato, al di sopra del mercurio, dà nascimento a idruro di etile ed a cloretiluro di boro:

$$\underbrace{Bo(C^2H^5)^3}_{\text{boroetile}} + HCl = \underbrace{Bo(C^2H^5)^2Cl}_{\text{cloretiluro di boro}} + \underbrace{C^2H^6}_{\text{idruro di etile.}}$$

Assorbe il gas ammoniaco secco e ne ingenera un liquido oleoso, la cui formola è $Bo(C^2H^3)^3,AzH^3$.

Quando si abbia entro pallone e si faccia ossidare a poco a poco, dapprima introducendo dell'aria secca, indi dell'ossigeno puro, si converte in un liquido incoloro, che bolle a temperatura più elevata del boroetile, ed ha per formola $Bo(C^2H^5)(OC^2H^5)^2$. Si sdoppia sciogliendosi nell'acqua e fornisce una sostanza cristallina bianca, la cui formola corrisponde a

$$Bo(C^2H^5(OH)^2:$$

volatile, e che può essere sublimata in apparecchio in cui passa un afflusso d'anidride carbonica, condensandosi in isquamme simili a quelle della naftalina. Si scioglie facilmente nell'acqua, alcole ed etere. Scaldandola si fonde, indi bolle e si scompone parzialmente.

Siliciotile. — Dobbiamo la conoscenza dei composti del silicio coll'etile a Friedel e Crafts, ed allo stesso Friedel ed a Ladenburg, i quali ne fecero la scoperta e ne studiarono le proprietà.

Si conoscono al presente tre combinazioni del silicio coll'etile, cioè il *silicio dietile* (o due de' suoi derivati), il *silicio tetraetilico*, il *disilicio esaetilico*. Noi verremo descrivendoli partitamente.

Silicio dietile, $Si\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5.\end{cases}$ — Non è noto in istato libero; ma Ladenburg (1871) ottenne il *cloruro di silicio dietile* e l'*ossido*. Facendo agire lo zinco-etile ed il sodio sull'etere silicico, pigliano nascimento l'etere silico-propionico ed un altro prodotto

$$Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5),$$

che fu denominato *etere silico-diacetonico*, il quale trattato a sua volta col cloruro di metile o di benzoile si converte in $Si(C^2H^5)^2Cl^2$, perchè fa scambio di OC^2H^5 per altrettanti atomi di cloro. La reazione succede a 200°, ed a seconda della proporzione del cloruro adoperato, ne nasce il *cloruro di silicio dietile*, o l'*ossicloruro* $Si(C^2H^5)^2C^2H^5OCl$, il primo che bolle a 129° ed il secondo a 148°.

Ambedue sono liquidi; fumeggiano all'aria, ardono di fiamma verdognola con residuo di silice. Sono decomposti dall'acqua e dall'alcole. Scaldati con un misto di acido e di anidride acetica, fanno cambio del cloro coll'ossiacetile.

Ossido di silicio dietile, $Si(C^2H^5)^2O$. — L'acqua decomponendo il cloruro di silicio dietile dà origine ad un corpo sciloppo, denso, inodoro, che non si concreta neppure a —15°, e che bolle ad un grado più elevato del mercurio: l'analisi condusse approssimativamente ad attribuirgli la formola già data.

Silicio-tetraetile, $Si(C^2H^5)^4 = Si\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5.\end{cases}$

Si prepara facendo reagire il cloruro di silicio sullo zincoetile:

$$\overset{IV}{Si}Cl^4 + 2[\overset{II}{Zn}(C^2H^5)^2] = \overset{IV}{Si}(C^2H^5)^4 + 2ZnCl^2.$$

A freddo rimangono inerti in mescolanza; se non che entro cannello sigillato a lampada, e scaldati a 140°, in guisa che 2 atomi di cloro vi siano per 1 atomi di zinco, cominciano a reagire, e portando poi la temperatura a 160° per tre ore, la scambievole scomposizione è a termine. Nello schiudere il cannello si sprigiona una quantità notevole di un gas idrocarbonato infiammabile, e che arde di vampa poco splendente, mentre nel cannello rimane un liquido con un misto di cloruro di zinco e di zinco metallico, il cui esserci spiega la formazione dell'idrocarburo.

Distillando la parte liquida si sdoppia in varie so-

Digitized by Google

stanze; comincia a bollire verso 40°, ed in allora passa cloruro di silicio insieme ad un gas non condensabile a 0°, che arde di fiamma splendente e che stava forse disciolto nel detto cloruro; verso 60° si raccoglie altro cloruro di silicio, indi il termometro sale rapidamente a 150°, ed il più del liquido rimanente distilla tra 150 e 154°. Anche la porzione che si ottenne fra 60 e 150° ne fornisce quando si tratta con acqua, la quale scompone il cloruro di silicio.

Ciò adunque che è distillabile fra 150 e 154° si lava con acqua e con potassa, si secca e si rettifica.

Il silicioetile piglia eziandio nascimento quando si scalda in recipiente chiuso una mescolanza di zincoetile coll'ossicloruro di silicio, con eccedenza di zincoetile, e mantenendo per quindici a diciott'ore la temperatura fra 180 e 200°.

Liquido incoloro, che bolle fra 152 e 154°, e fra 154 e 155°,5 (Friedel e Ladenburg dànno l'una e l'altra cifra), insolubile nell'acqua, inalterabile dalla potassa e dall'acido nitrico di concentrazione ordinaria. La densità del suo vapore fu trovata =5,13; il calcolo avrebbe condotto a 4,99.

Ossido di silicioetile, $Si(C^2H^5)^2O$. — Fu scoperto da Ladenburg che lo chiamò *etere silicoeptilico*, e l'ottenne facendo agire lo zincoetile col sodio sull'etere silicico (vedi pag. 935) e facendo che l'azione riduttrice seguiti innanzi oltre al tempo occorrente per la formazione dell'etere silicodiacetonico.

Liquido che bolle a 153°, del peso specifico di 0,8414 a 0°, ed avente la densità del vapore=161°,1 (densità teorica = 160). Differisce dal silicio tetraetilico perchè è disciolto dall'acido solforico ed intaccato dall'acido iodidrico, mentre il silicio tetraetilico non lo è.

Silicio essetilico,

$$Si^2(C^2H^5)^6 = \begin{matrix} Si \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases} \\ Si \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5. \end{cases} \end{matrix}$$

Fu scoperto, come il precedente, da Friedel e Ladenburg. Avendo essi preparato il tetraioduro di silicio SiI^4, e poi sottrattogli un atomo d'iodio col mezzo dell'argento, riuscirono nella reazione ad ottenere l'essaioduro di silicio Si^2I^6, derivante da due molecole di SiI^3 in cui due valenze sono scambiate fra i due atomi del silicio; da questo essaioduro fatto agire sullo zincoetile giunsero a preparare il silicioessetilico.

Mescendo a poco a poco dello zincoetile coll'ioduro, e scaldando a blando calore, si manifesta in breve la reazione e si depone una materia bianca; la reazione finisce allorquando la proporzione aggiunta dello zincoetile sia sufficiente. Si distilla, si tratta con acqua il prodotto distillato per decomporre un poco di zincoetile che l'accompagna, si decanta, si lava più volte con acido solforico concentrato per toglierglì una materia che vi è solubile, si rilava con acqua, si secca, si distilla frazionatamente. Se ne raccolgono due liquidi, uno dei quali bolle tra 150 e 154° ed è il silicio essetilico.

Liquido limpido, di odore debole e somigliante a quello del silicioetile, accensibile, arde di fiamma splendente con fumi di silice. La densità del suo vapore fu trovata uguale a 8,5; il calcolo condurrebbe a 7,96. Scaldato a 300° si altera lievemente, con formazione di un prodotto che si crede l'ossido di silicio essetilico $Si^2O,(C^2H^5)^6$, la cui esistenza nel vapore spiega l'eccedenza della densità sperimentale sulla teorica.

Ossido di silicioessetile,

$$Si^2O,(C^2H^5)^6 = \begin{matrix} Si \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases} \\ O \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases} \\ Si \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5. \end{cases} \end{matrix}$$

Friedel e Ladenburg dai vapori del tetracloruro di silicio in canna di porcellana scaldata a rovente ebbero un liquido fumante, della composizione Si^2OCl^6, a cui l'ossigeno era stato fornito dalla silice della porcellana stessa: a questo ossicloruro di silicio corrisponde l'ossido di silicio essetilico che si ottiene nella preparazione del silicioetile, o quando si tratta con potassa il silicioetile biclorato, od il composto derivante dall'azione del bromo sul silicioetile.

Per prepararlo si scaldano 3 molecole di zincoetile con una molecola di ossicloruro di silicio, in cannello chiuso, per sedici a diciott'ore, in bagno tra 180 e 200°.

Liquido che distilla tra 232 e 235°, insolubile nell'acqua, solubile nell'acido solforico senza che si scomponga, e d'onde l'acqua lo separa inalterato.

Arsenicoetile. Vedi vol. 3°, pag. 454-456.

Antimonioetile o **stibioetile.** — L'antimonio può aversi combinato coi radicali alcolici, pigliandone 3, 4 e fino a 5 molecole in modo da sviluppare tutte le equivalenze che gli appartengono per la sua atomicità. Tali prodotti furono scoperti da Loewig e Schweizer, indi studiati dallo stesso Loewig e da Buckton.

Antimoniotrietilico o *stibiotrietilico* o *trietilstibina*, o, più comunemente, *stibioetile*, $Sb(C^2H^5)^3$. Si prepara una lega di antimonio e di potassio e si polverizza finamente con due o tre volte il peso di sabbia quarzosa, essa pure già bene polverizzata, indi si introduce in piccolo matraccio di collo breve, fino ad empirne circa $^2/_3$, e vi si versa dell'ioduro di etile in quantità bastevole da inumidire la mescolanza polverosa. La reazione incomincia dopo brevi minuti, accompagnata da uno sviluppo di tempera-

Digitized by Google

tura sufficiente per volatilizzare l'eccedenza dell'ioduro d'etile, che si fa condensare entro collettore. A tal punto si congiunge con grande accuratezza il matraccio ad un apparecchio condensatore, formato di un recipiente cilindrico ed alto, chiuso da turacciolo di tre fori, in uno dei quali s'innesta un cannello che scende fino al fondo del recipiente e per cui si introduce un afflusso continuo di anidride carbonica. Nel secondo è un altro cannello breve e dritto, d'onde si sfoga il gas. Pel terzo è inserito il tubo di distillazione che va annesso col matraccio contenente gl'ingredienti che sono in reazione; il qual tubo discende quasi fino al fondo del vaso cilindrico e si congiunge col matraccio, avendo in mezzo un piccolo recipiente pieno in parte di antimoniuro di potassio, su cui cadono dapprima le gocciole del prodotto che distilla.

Allorquando l'intero apparecchio sia pieno di anidride carbonica, si comincia a scaldare a calore molto blando il matraccio; poscia si spinge più in alto il calore, finchè passa del liquido. Cessata la distillazione, si toglie il matraccio, si chiude con pallottola di cera l'estremo aperto del tubo, gli si congiunge un secondo fiasco (già caricato e privato dell'ioduro d'etile eccedente, come si disse del primo) e si ripete l'operazione. Il contenuto di venti a venti quattro matraccetti di 100 a 130 gr. di capacità può fornire da 120 a 150 gr. di prodotto grezzo, che si può ottenere nel corso di un giorno. Il recipiente in cui fu raccolto lo stillato dev'essere tenuto in atmosfera di acido carbonico; e per rettificarlo si verserà in una storta a cui si deve annettere l'apparecchio di condensazione descritto in precedenza. Le prime porzioni del liquido rettificato contengono iodio libero, onde dopo un certo tempo si depongono cristalli scoloriti d'ioduro di stibetilio.

Hoffmann riuscì a preparare lo stibioetile facendo reagire il tricloruro d'antimonio sullo zincoetile, come si fa per ottenere la trietilfosfina (*vedi* Fosfobasi).

Lo stibiotrietile è un liquido scolorito e trasparente, mobile, fornito di grande potere rifrattivo e con odore agliaceo sgradevole; raffreddandolo fino a —29° non si solidifica. Il suo peso specifico è di 1,3244 a 16°; bolle a 158°,5 sotto la pressione di 730 millim., e la densità del suo vapore fu trovata =7,44: il calcolo condurrebbe a 7,18. È insolubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente nell'alcole e nell'etere. Bagnandone l'estremo di una bacchetta di vetro ed esponendolo all'aria, dapprima si manifestano de' fumi bianchi, indi poco dopo s'accende spontaneamente e arde di fiamma bianca e molto luminosa: ciò dimostra la necessità di eseguire tutte le operazioni in atmosfera di anidride carbonica. Introducendone in una corrente sottile di ossigeno arde di luce abbagliante. Quando se ne può far cadere qualche gocciola entro pallone pieno d'aria, operando con tali cautele che non si infiammi, in allora spande un fumo denso e bianco, che si raccoglie sulle pareti del recipiente in forma di una polvere, solubile nell'acqua e nell'alcole, ed insolubile nell'etere, mentre si ingenera nel tempo medesimo una materia vischiosa, scolorita e trasparente, che si scioglie nell'etere. La polvere bianca consta di *antimonito di stibiotrietile* $Sb(C^2H^5)^3O,Sb^2O^3$; la materia vischiosa è l'*ossido di stibiotrietile*,

$$Sb(C^2H^5)^3O.$$

Lo stibiotrietile si ossida con molta lentezza quando è sommerso sotto l'acqua; perciò conviene di tenerlo sotto questo liquido quando si voglia conservare per un certo tempo.

Il solfo, il selenio, l'iodio, il bromo ed il cloro gli si combinano direttamente; il cloro ed il bromo con infiammazione; gli altri con meno sviluppo di calore.

Lo stibiotrietile introdotto nel gas acido cloridrico ingenera cloruro di stibiotrietile e svolge idrogeno:

$$Sb(C^2H^5)^3 + 2HCl = Sb(C^2H^5)^3Cl^2 + H^2;$$

la quale reazione si manifesta eziandio coll'acido cloridrico liquido e fumante. L'acido nitrico diluito, scaldando, agisce collo stibiotrietile come fa coi metalli, inquantochè svolge dell'acido nitrico ed ingenera del nitrato di stibiotrietile; l'acido nitrico fumante e l'acqua regia ossidano lo stibiotrietile, ma non compiutamente.

Cloruro di stibiotrietile, $Sb(C^2H^5)^3Cl^2$. — Lo stibiotrietile stillato a goccie nel gas cloro s'accende, arde di fiamma luminosa, ma fumeggiante. Introdotto nel gas cloridrico secco forma del cloruro di stibiotrietile con isviluppo d'idrogeno. Ma si può ottenere il detto cloruro facilmente in istato puro decomponendo una soluzione concentrata di nitrato di stibiotrietile con acido cloridrico concentrato. Si separa in forma liquida, che si purifica lavandolo con acqua e seccandolo col cloruro di calcio.

Liquido scolorito e trasparente, di odore simile a quello della trementina e di sapore amaro; raffreddato a —12° non si solidifica. Il suo peso specifico è di 1,540 a 17°. Distillandolo coll'acqua volatilizza in tenue quantità indecomposto. Non è solubile in essa, ma si scioglie facilmente nell'alcole e nell'etere. Trattandolo coll'acido solforico concentrato si svolge del gas cloridrico, mentre che l'acido cloridrico aggiunto al solfato di stibiotrietile dà nascimento a cloruro.

L'*ossicloruro di stibiotrietile*, $[Sb(C^2H^5)^3]^2Cl^2O$, si forma dalla reazione tra l'ossioduro di stibiotrietile ed il bicloruro di mercurio.

Bromuro di stibiotrietile, $Sb(^2H^5)^3Br^2$. — Aggiungendo una soluzione alcolica recente di bromo a soluzione pure alcolica di stibiotrietile raffreddata nel

Digitized by Google

ghiaccio, il bromo svanisce a poco a poco. Si aggiunge in allora acqua in copia, con che precipita il bromuro formatosi, che si lava con altr'acqua e si secca sul cloruro di calcio. È un liquido trasparente e scolorito, di forte rifrazione, di odore spiacevole simile a quello della trementina e che provoca lo starnuto. Raffreddato a —10° si concreta in massa cristallina. Ha il peso specifico di 1,953 a 17°. Quando si tenta di distillarlo si decompone, ingenerando fra i diversi prodotti un liquido acidissimo, di odore intollerabile, simile a quello del clorale. È insolubile nell'acqua, ma si scioglie con agevolezza nell'alcole e nell'etere. L'acido solforico ne svolge dell'acido bromidrico, e il cloro ne separa del bromo. In soluzione alcolica dà coi sali metallici le reazioni del bromuro di potassio.

Ioduro di stibiotrietile, $Sb(C^2H^5)^3I^2$. — L'iodio e lo stibiotrietile si combinano con inalzamento di temperatura sotto l'acqua. Per ottenere l'ioduro si può far agire l'iodio sulla soluzione eterea di stibiotrietile, ma poichè succede un'ebollizione troppo violenta, torna meglio che si aggiunga dell'iodio a poco per volta ad una soluzione alcolica di stibiotrietile immersa in mescolanza frigorifera, seguitando finchè il colore dell'iodio scomparisce. Si pone il liquido a svaporare, con che l'ioduro si depone in aghetti scoloriti che si fanno ricristallizzare dapprima nell'alcole e poscia dall'etere, affine di liberare il prodotto da una quantità tenue di polvere gialla che gli aderisce.

Ha lieve odore di stibiotrietile e sapore amaro. Scaldandolo si fonde a 70°,5, indi si sublima in piccola quantità a 100°, senza che si alteri; a calore più elevato si scompone svolgendo un fumo bianco e denso. Si scioglie indecomposto nell'acqua e si scioglie più facilmente nell'alcole e nell'etere.

Quando è fuso, il potassio metallico ne separa dello stibiotrietile. Coll'acido solforico svolge dell'acido iodidrico; coll'acido cloridrico precipita immediatamente del cloruro di stibiotrietile; col cloro e col bromo fornisce iodio libero, e fa lo stesso coll'acido nitrico, formando del nitrato di stibiotrietile.

Buckton avendolo fatto agire collo zincoetile, ne ottenne dello *stibiopentaetile*:

$$Sb(C^2H^5)^3I^2 + Zn(C^2H^5)^2 = Sb(C^2H^5)^5 + ZnI^2$$

Non riuscì tuttavolta a ottenere separato lo stibiopentaetile, perchè nella distillazione il misto si sdoppiò in stibiotrietile, in etilene ed in ioduro di etile.

Ossioduro di stibiotrietile,

$$[Sb(C^2H^5)^3]^2I^2O = Sb(C^2H^5)^3I^2,Sb(C^2H^5)^3O.$$

Si forma con aggiungere ammoniaca all'ioduro di stibiotrietile, ovvero mescendo in quantità equivalenti ioduro ed ossido di stibiotrietile.

Si concreta in cristalli ottaedrici contenenti 36,9 per 100 d'iodio.

Merck suppose che l'ossioduro di stibiotrietile non sia quale fu trovato da Straecker che ne fu lo scopritore, e gli attribuisce la formola $Sb(C^2H^5)^3I$, poichè affermò di averlo ottenuto, operando in atmosfera di anidride carbonica, dall'ioduro di stibiotrietile fatto agire sulla soluzione nell'etere dello stibiotrietile. Ma considerando al processo descritto da Merck, si vede che l'aria non fu perfettamente esclusa, onde facilmente si potè ingenerare dell'ossido di stibiotrietile. Ed eziandio l'ossioduro si può formare senza concorso dell'ossigeno quando la materia non sia perfettamente secca, producendosi nel tempo stesso il composto $Sb(C^2H^5)^3HI$.

Facendo reagire l'ossioduro di stibiotrietile coll'ossido d'argento, ne nasce dell'ossido di stibiotrietile; col bicloruro di mercurio s'ingenera dell'ossicloruro; coll'acido iodidrico si riproduce l'ioduro.

Cianuro di stibiotrietile. — Pare che pigli origine da una mescolanza di 2 molecole di cianuro di mercurio ed 1 molecola di solfuro di stibioetile in soluzione acquosa. Ne precipita solfuro di mercurio, mentre rimane un liquido che svolge odore cianidrico, e reagisce coi sali metallici come fa il cianuro di potassio.

Ossido di stibiotrietile, $Sb(C^2H^5)^3O$. — Si produce dall'ossidazione lenta dello stibioetile da solo, come fu detto in addietro (pag. 937), o meglio dalla soluzione di esso nell'alcole o nell'etere; ne nasce contemporaneamente dell'antimonito di stibioetile. Val meglio valersi della soluzione alcolica perchè ivi si produce in copia maggiore, facendola diluita e lasciando che svapori a poco a poco da sè entro bicchiere a piede non coperto troppo strettamente. Si tratta il residuo con etere, che discioglie l'ossido e lascia indisciolto l'antimonito.

Può eziandio ottenersi dal solfato di stibioetile decomponendolo con acqua di barita. Si svapora a bagno maria il liquido feltrato e si esaurisce con alcole il residuo, per cui si discioglie una combinazione di ossido di stibiotrietile e di barita, da cui si precipita la barita col mezzo dell'acido carbonico, poi si feltra e si svapora.

Una soluzione alcolica di stibioetile dibattuta con ossido di mercurio in polvere fina riduce il mercurio e ingenera l'ossido di stibioetile.

Nello stato puro è una materia amorfa, vischiosa, trasparente, scolorita, solubile nell'acqua e nell'alcole, ed un po' meno nell'etere. Ha sapore amaro; non si altera in contatto dell'aria; non è volatile, ma allorquando si scalda entro campanella svolge vapori bianchi che ardono di fiamma splendente, lasciando a residuo del carbone e dell'antimonio. Non possiede azione venefica.

L'acido solforico lo scioglie e lo salifica; l'acido cloridrico e gli altri idracidi gli si combinano con formazione di cloruro, bromuro, ecc., conforme è l'idracido; l'acido nitrico fumante lo aggredisce con isviluppo di calore e di luce; l'acido diluito ne pro-

Digitized by Google

duce del nitrato. L'acido solfidrico non dà segno di agirvi sopra, tranne che saturandone una soluzione e svaporando, se ne ha del solfuro di stibioetile. Se contiene traccie di antimonito, l'acido solfidrico lo manifesta immediatamente, poichè lo colora di giallo.

Solfuro di stibiotrietile, $Sb(C^2H^5)^3S$. — Si forma con isviluppo di calore quando si mette in contatto del solfo collo stibioetile sotto l'acqua. Ma torna meglio che si prepari facendo bollire una soluzione eterea di stibioetile coi fiori di solfo; si decanta il liquido dal solfo eccedente, e si pone a raffreddare: si rassoda in cristalli aghiformi, i quali devono essere purificati dal solfo aderente lasciando che si ossidino all'aria, indi ridisciogliendoli più volte nell'etere e ricristallizzandoli.

Purificati sono in massa pultacea, di splendore argentino, di odore spiacevole, di sapore amaro, inalterabili nell'aria secca e fusibili verso 100°, decomponendosi poi a più alto calore con isviluppo di vapori di stibiotrietile. In soluzione acquosa svolgono idrogeno solforato quando sono trattati cogli acidi e precipitano in istato di solfuro le soluzioni metalliche.

Sali di stibioetile. — L'ossido di stibioetile si combina cogli acidi e forma dei sali, per lo più solubili, quali sono il solfato, il nitrato, ecc.; si comporta come un vero ossido metallico e rassomiglia nei portamenti all'ossido di cacodilo.

Nitrato di stibiotrietile, $Sb(C^2H^5)^3AzO^3$. — Si ottiene saturando coll'acido nitrico diluito l'ossido di stibiotrietile, o sciogliendo lo stibiotrietile nel detto acido, agevolando la reazione col calore: parte dell'acido cede ossigeno allo stibiotrietile e parte lo salifica. Pertanto si svolge dell'ossido nitrico, ma si forma anche dell'ossido d'antimonio in tenue quantità. Svaporandone la soluzione si ha cristallizzato. Scaldandolo a 62°,5 si fonde in liquido trasparente, che poi si concreta in massa cristallina a 57°; a più alta temperatura deflagra come farebbe una mescolanza di nitro e di carbone. È solubile facilmente nell'acqua, meno nell'alcole, quasi nulla nell'etere; le soluzioni posseggono reazione acida e sapore amaro.

Solfato di stibiotrietile, $Sb(C^2H^5)^3SO^4$. — Si ottiene decomponendo il solfuro di stibiotrietile in soluzione acquosa, con soluzione di solfato di rame; feltrando ed evaporando cristallizza. È in prismetti bianchi solubili nell'acqua e nell'alcole, inodori, di sapore amaro e di reazione acida.

Antimonito di stibiotrietile, $Sb(C^2H^5)^3Sb^2O^4$. — Si forma, come fu detto altrove, nella ossidazione lenta dello stibioetile. I fumi bianchi che lo stibioetile diffonde nell'aria constano quasi totalmente del detto composto.

Per prepararlo si fa sciogliere lo stibioetile nell'etere, si pone a svaporare spontaneamente e si esaurisce con etere alcolizzato: l'antimonito rimane indisciolto. È una polvere bianca ed amorfa, di sapore amaro, solubile nell'acqua e nell'alcole. La soluzione acquosa ottenuta a freddo è fluida perfettamente, ma scaldandola diventa vischiosa come la colla d'amido e seccandola rimane in forma di una massa fragile di apparenza porcellanica. Ripigliandola con acqua si ridiscioglie in massima parte con lieve residuo di ossido d'antimonio. Versando dell'acido cloridrico nella soluzione alcolica si separa del cloruro di stibiotrietile, ed il liquido acido decantato precipita del solfuro d'antimonio col mezzo dell'acido solfidrico.

Solfoantimonito di stibiotrietile, $Sb(C^2H^5)^3Sb^2S^4$. — Quando si fa passare una corrente d'acido solfidrico in una soluzione dell'antimonito, si ingenera un precipitato di colore giallo chiaro, di odore sgradevolissimo e durevole, somigliante a quello del mercaptano. Si forma eziandio tra il trisolfuro d'antimonio precipitato di recente ed il solfuro di stibiotrietile in soluzione ed in eccesso; ma il colore giallo chiaro passa immediatamente al rosso bruno del kermes. Seccato al di sopra dell'acido solforico rimane coll'aspetto di una polvere di un bel giallo chiaro, che volge al rosso bruno scaldandolo a bagno maria. Distillandolo fornisce un liquido che possiede le proprietà del solfuro di stibiotrietile. Trattato coll'acido solforico diluito depone del trisolfuro d'antimonio, svolge dell'idrogeno solforato e ingenera del solfato di stibiotrietile. Coll'acido nitrico fumante si scompone con isviluppo di calore e di luce.

Stibiotetraetile o stibioetilio, $Sb(C^2H^5)^4$. — Fu pure scoperto da Loewig. Si comincia dal prepararne l'ioduro, mescendo parti uguali di stibiotrietile e di ioduro d'etile entro storta da cui con anidride carbonica fu scacciata l'aria, e che si empie quasi totalmente di acqua. Se ne chiude il collo e si immerge in bagno maria bollente. Si lascia reagire, si feltra, si svapora il liquido, che nel raffreddare depone dei bei prismi esagoni, lunghi, che contengono due idrati d'ioduro di stibioetilio. Questo, fatto digerire con ossido d'argento, perde l'iodio e si trasforma in idrato di stibioetilio, solubile nell'acqua, di forte reazione alcalina e che per l'evaporazione rimane coll'aspetto di un liquido scolorito, denso, di reazione e sapore alcalino molto palese. Scaccia l'ammoniaca dalle combinazioni di essa, precipita gli ossidi metallici, e ridiscioglie l'allumina e l'ossido stannico.

Ioduro di stibioetilio, $Sb(C^2H^5)^4I$. — Nel modo descritto di prepararlo si ha in due idrati, cioè: $2Sb(C^2H^5)^4I+3H^2O$ e $4Sb(C^2H^5)^4I+3H^2O$. Ha sapore molto amaro, si scioglie per una parte in 5,26 parti di acqua a 20°; si scioglie più facilmente nell'alcole assoluto, meno nell'etere. In soluzione mescolato col bicloruro di mercurio dà nascimento ad un precipitato bianco, che disciolto nell'acqua calda

Digitized by Google

depone cristalli del doppio ioduro $Sb(C^2H^5)^4I.3HgI$.

Altro doppio ioduro $[Sb(C^2H^5)^4I]^2(HgI)^3$ fu ottenuto con aggiungere dell'ioduro di mercurio ad una soluzione calda d'ioduro di stibioetilio.

Cloruro di stibioetilio, $Sb(C^2H^5)^4Cl$. — Si prepara sciogliendo l'idrato di stibioetilio nell'acido cloridrico. Forma col cloruro di mercurio un doppio cloruro analogo ai doppii ioduri accennati di sopra. Si combina pure col cloruro platinico e ingenera un composto in cristalli di un bel giallo, solubili nell'acqua e nell'alcole e della formola

$$4[Sb(C^2H^5)^4Cl].3PtCl^4.$$

Bromuro di stibioetilio. — Somiglia al cloruro.

Solfuro di stibioetilio, $[Sb(C^2H^5)^4]^2S$. — Si ottiene trattando l'idrato coll'acido solfidrico. Ha consistenza oleosa ed è gialliccio; si scioglie nell'acqua e nell'alcole e possiede le reazioni dei solfuri alcalini.

Sali di stibioetilio. — Sono solubili, cristallizzabili, incolori e di sapore amaro. Il *carbonato* è in massa deliquescente; il *solfato* ed il *nitrato* sono cristallizzabili; il *formiato* è in cristalli aghiformi di malagevole solubilità; l'*acetato* è in cristalli somiglianti, meno solubili; l'*ossalato* è cristallizzabile; il *succinato* rimane amorfo; il *tartrato acido* è in aghetti fini.

Bismutoetile. — Il bismuto dà nascimento coll'etile a due combinazioni, una delle quali contiene 3 molecole d'etile $Bi(C^2H^5)^3$, poco inchinevole a combinarsi cogli altri corpi; l'altra contiene 1 molecola d'etile per 1 atomo di bismuto $Bi(C^2H^5)$, assai più propensa della prima ad ingenerare de' composti. Sembra ancora che esista un sesquibismutetile $Bi^2(C^2H^5)^3$, ma non si conosce che in una sola combinazione.

Bismuto trietile, $Bi(C^2H^5)^3$. — Per ottenerlo si prepara del bismuturo di potassio, calcinando 20 p. di bismuto polverizzato con 16 p. di bitartarato di potassa; si opera in crogiuolo chiuso, al calore rosso bianco, e la lega rimane della forma di un regolo metallico, bianco argentino e di frattura lamellare. Si deve ridurre in polvere usando un mortaio ben secco, perchè ossidabilissimo, e si introduce in palloncino in quantità di 20 gr., sopraversandovi rapidamente dell'ioduro d'etile ed aggiungendovi un tubo di distillazione. A termine di alcuni minuti si sveglia una reazione vivacissima, la materia si scalda tanto che l'ioduro eccedente distilla. Si versa sul residuo acqua bollita di recente, tenendo immerso il palloncino nel bagno maria per agevolare la soluzione dell'ioduro di potassio formatosi. Si replica l'operazione, e si fa in una sola volta entro parecchi palloncini, indi si uniscono i residui pastosi in ampio pallone pieno di anidride carbonica, e vi si aggiunge dell'etere in abbondanza, che discioglie il bismuto trietile. Si agita più volte, si affonde acqua bollita sulla soluzione eterea, distillando si ricupera l'etere, e il prodotto rimane nella storta al di sotto dell'acqua. Affine di purificarlo si distilla con acqua, si tratta con acido nitrico diluito per disciogliere un poco di ossido di bismuto formatosi, e infine si disidrata sul cloruro di calcio. Le operazioni descritte devono essere eseguite escludendo l'aria al possibile, per impedire che il bismutotrietile si ossidi.

È un liquido mobile ed incoloro o di un giallo pallido, e di odore molto sgradevole, del peso specifico di 1,32. Esala vapori gialli all'aria e si infiamma con lieve scoppio spandendo de' fumi gialli di ossido di bismuto. La combustione succede splendidissima allorquando si versa il bismuto trietile su carta bibula.

È insolubile nell'acqua, solubile appena nell'etere e solubilissimo nell'alcole assoluto. Scaldandolo incomincia a bollire a 50°, svolgendo un gas idrocarburato, mentre il vaso entro cui si opera si copre di bismuto metallico; seguitando a scaldare il termometro sale a 160°, e poi ad un tratto succede una forte esplosione che manda in pezzi l'apparecchio.

Versato nel cloro vi arde con posatura di carbone; s'accende pure in contatto del bromo.

Lasciandone ad evaporazione spontanea una soluzione alcolica od eterea, si depone a poco a poco dell'idrato di bismuto: coperto d'acqua e posto all'aria si ossida similmente con formazione di idrato di bismuto e di alcole: l'acqua soprannuotante al precipitato ha sapore amarissimo, e trattata coll'acido solfidrico depone un precipitato giallo di solfobismutato di bismutotrietile, $Bi^2S^3,Bi(C^2H^5)^3,S$.

L'acido nitrico diluitissimo lo scioglie a poco a poco svolgendo biossido d'azoto; a termine di qualche tempo il liquido si empie di aghetti, che si decompongono rapidamente quando si vogliono seccare. L'acido nitrico fumante lo decompone con iscoppio.

Mescolando soluzioni alcoliche di bromo e di bismutotrietile s'ingenera a poco a poco del bromuro bismutoso il quale precipita; facendo gorgogliare idrogeno solforato nel liquido feltrato, ne precipita del solfobismutato di bismutotrietile.

Quando s'aggiunge dell'iodio ad una soluzione alcolica di bismutotrietile succede scaldamento e nasce un precipitato giallo rosso, conforme è concentrato il liquido; feltrando, ponendo il feltrato in bagno maria a 40° si separa una tenue quantità di un olio rosso e denso, e il liquido decantato dall'olio fornisce nel raffreddare gran copia di aghetti rossi, poco solubili nell'acqua e meglio nell'alcole e nell'etere. La loro composizione corrisponde a $(C^2H^5)^3Bi^3I^5$, e sarebbe, secondo Dunhaupt, una combinazione dell'ioduro di bismuto BiI^3 coll'ioduro di sesquibismutetile $Bi^2(C^2H^5)^3I^2$. Nell'acqua madre si contiene dell'ioduro d'etile.

Una soluzione nitrica di bismutetile versata in so-

Digitized by Google

luzione alcolica di bicloruro di mercurio ne precipita del protocloruro; per lo contrario, una soluzione alcolica debole e calda di bicloruro di mercurio aggiunta a soluzione pure alcolica e debole di bismutotrietile, con qualche gocciola di acido cloridrico, non dà origine a precipitato da principio, ma poi ne depone uno voluminoso che si ridiscioglie scaldando. La reazione avviene in guisa che si forma del cloruro di bismutetile e del cloruro di mercuretile:

$$\underbrace{Bi(C^2H^3)^3}_{\text{bismuto-trietile}} + \underbrace{2HgCl^2}_{\text{bicloruro di mercurio}} = \underbrace{BiC^2H^3,Cl^2}_{\text{cloruro di bismutetile}} + \underbrace{2(HgC^2H^3,Cl)}_{\text{cloruro di mercuretile.}}$$

Facendo bollire dei fiori di solfo in soluzione alcolica di bismutotrietile, si formano del solfuro nero di bismuto e del solfuro di etile. Se trattasi coll'idrogeno solforato una soluzione eterea di bismutotrietile, essa depone, dopo qualche settimana, cristalli splendenti di solfuro di bismuto.

Solfobismutato di bismutotrietile,

$$Bi(C^2H^5)^3S,Bi^2S^3.$$

Corrisponde al solfoantimonito di stibioetile, e si produce, come notammo di sopra, dal liquido alcolico in cui si fece agire il bromo col bismutotrietile, indirizzandovi poi una corrente d'idrogeno solforato; ma si ottiene più direttamente col detto idrogeno solforato gorgogliato in una soluzione alcolica di bismutotrietile, o nel liquido acquoso derivante dalla ossidazione all'aria del bismutotrietile coperto d'acqua. È un precipitato giallo, che imbruna rapidamente, e di odore sgradevole.

Bismutetile, BiC^2H^3. — Si ottiene in combinazione col cloro nella reazione citata in precedenza tra il bicloruro di mercurio e il bismutotrietile. Fino ad ora non si conosce in istato libero, sibbene se ne hanno parecchie combinazioni ben definite, le quali verremo descrivendo.

Ossido di bismutetile, BiC^2H^3,O. — Allorchè si aggiunge della potassa caustica ad una soluzione di ioduro di bismutetile si ingenera un precipitato giallognolo, ridissolubile facilmente in un lieve eccesso dell'alcali. Si lava rapidamente con alcole assoluto, si secca nel vuoto, e si ha coll'aspetto di una polvere amorfa, che si accende in contatto dell'aria, esalando fumi densi e gialli di ossido di bismuto.

Cloruro di bismutetile, BiC^2H^3,Cl^2. — Nell'atto della sua preparazione rimane disciolto nel liquido insieme col cloruro di mercuretile; questo si depone pel primo concentrando la soluzione alcolica al bagno maria; l'acqua madre decantata dalla posatura e rimessa a concentrare fornisce il prodotto in cristallini bianchi, i quali ripresi con acqua si scompongono in parte lasciando una polvere bianca: la soluzione acquosa fornisce dell'ioduro di bismutetile se le si aggiunga dell'ioduro di potassio.

Bromuro di bismutetile. — Non si riuscì a prepararlo col bromuro di potassio e il cloruro di bismutetile.

Ioduro di bismutetile, BiC^2H^5,I^2. — Si depone in magnifiche pagliuole esagonali dalla reazione tra il cloruro di bismutetile disciolto e l'ioduro di potassio. È solubile appena nell'acqua e nell'etere; solubile discretamente nell'alcole.

Solfuro di bismutetile. — Una corrente di idrogeno solforato gorgogliato in soluzione di bismutetile fa deporre una polvere bruniccia di odore fetido, che seccata nel vuoto consta quasi solamente di solfuro di bismuto.

Solfato di bismutetile. — Non fu mai ottenuto in istato solido. Allorchè si aggiunge una proporzione esattamente equivalente di solfato d'argento ad una soluzione d'ioduro di bismutetile nell'alcole debole, ne precipita dell'ioduro d'argento, e il liquido riproduce dell'ioduro di bismutetile col mezzo dell'ioduro di potassio. Concentrandone la soluzione sotto campana con acido solforico, avviene decomposizione con posatura di sottosolfato di bismuto.

Nitrato di bismutetile, $BiC^2H^5(AzO^3)^2$. — Si ottiene mescolando in proporzioni atomiche una soluzione alcolica d'ioduro di bismutetile con altra di nitrato d'argento. Si feltra, si concentra il liquido nel vuoto secco, onde si ha uno sciloppo denso, il quale si rappiglia a poco a poco in massa cristallina raggiata, dell'odore del burro rancido e di sapore metallico. Preparato di recente, si ridiscioglie del tutto nell'acqua; lasciato a sè per qualche tempo, lascia una polvere bianca ed insolubile. In soluzione acquosa scaldato al bagno maria si decompone precipitando del sottonitrato di bismuto. Quando è secco scaldandolo blandamente deflagra.

Alluminio-etile, $Al^2(C^2H^5)^6$. — Fu scoperto da Hallwachs e Schafarik. Si prepara facendo agire l'ioduro d'etile sull'alluminio laminato in fogli sottili. S'introducono gl'ingredienti entro cannelli di vetro robusti, che si chiudono a lampada e si scaldano in bagno d'olio. La reazione incomincia a 100° e si compie a 130°.

Buckton e Oddling lo ottennero più facilmente operando, come fu già esposto, coll'alluminio metallico in eccesso ed il mercuretile, e scaldando finchè tutto il mercurio sia stato separato.

Nel primo caso si forma dell'ioduro di alluminioetile, che poi si tratta collo zincoetile per conseguire il prodotto desiderato. Nel secondo caso l'alluminioetile è formato direttamente, e non si ha che a rettificarlo sull'alluminio, in apparecchio distillatorio pieno d'idrogeno.

È un liquido mobile e scolorito, accendibilissimo all'aria, ardendo di fiamma azzurrognola orlata di verde. Raffreddato a —18° non si solidifica; bolle al punto costante di 190°, e la densità del suo vapore, presa a 234°, fu trovata = 65 rispetto all'i-

Digitized by Google

drogeno, ed a 4,5 rispetto all'aria: la densità teorica sarebbe di 57,25 adottando la formola $Al(C^2H^5)^3$, mentre sarebbe di 114,5 attenendosi alla formola $Al^2(C^2H^5)^6$.

Se la densità trovata coll'esperienza è la vera, pare che l'alluminio combinandosi coll'etile si sdoppii nei due atomi con cui suole sempre procedere nelle sue combinazioni, e che però debba essere rappresentato da $Al(C^2H^5)^3$. Ma in questo caso non sarebbe una combinazione satura, perchè l'atomo dell'alluminio essendo tetratomico, dovrebbe, come il silicio, dar nascimento al composto normale $Al(C^2H^5)^4$.

L'acqua decompone con violenza l'alluminio-etile; l'ossigeno secco vi si combina lentamente e fornisce dei prodotti non esaminati, analoghi probabilmente a quelli del borotrietile; l'iodio ingenera con esso delle combinazioni iodurate e dell'ioduro d'etile.

Iodoalluminato di alluminio-etile o *iodoalluminioetile*, $Al^2I^6,Al^2(C^2H^5)^6 = Al^2(C^2H^5)^3I^3$. — Nella preparazione dell'alluminio-etile, conforme al processo di Hallwachs e Schafarik, si ottiene detto composto come primo prodotto. È un liquido vischioso che bolle fra 340 e 350°, e che rimane scolorito dopo averlo distillato in corrente d'idrogeno. Possiede odore sgradevole di essenza di trementina alterata; fumeggia all'aria; gettato nell'acqua la scompone con iscoppio, ingenerando allumina, acido iodidrico ed un gas infiammabile.

Glucinio-etile. — Cahours, facendo agire il glucinio coll'ioduro d'etile, in cannello chiuso, al dissopra di 100°, ottenne un prodotto solido, il quale posto a distillare fornì un liquido che decompone l'acqua con iscoppio, analogo probabilmente all'iodoalluminioetile.

Il glucinio-etile libero non fu peranco conseguito.

Magnesio etile, $Mg(C^2H^5)^2$. — I primi a prepararlo furono Hallwachs e Schafarik. Il magnesio metallico posto ad agire sull'ioduro d'etile a freddo lo scompone a poco a poco per intero e il prodotto si rappiglia in una massa bianca, di odore agliaceo, che spande fumi bianchi all'aria e può anche infiammarsi spontaneamente. L'operazione si eseguisce, secondo Cahours, entro un robusto tubo di vetro e stretto; succede aumento di temperatura, con isviluppo considerevole di gas etilene, il quale sembra accompagnato da etile e da idruro di etile; la reazione deve essere moderata da principio immergendo il tubo nell'acqua fredda. In appresso si chiude a lampada e si scalda per alcune ore tra 120 e 130°, con che il contenuto si rassoda in massa bianca. Questa essendo distillata in appresso, lascia un residuo d'ioduro di magnesio e fornisce una mescolanza liquida d'ioduro di etile indecomposto e di magnesioetile: la distillazione deve farsi in corrente d'idrogeno e si deve raccogliere frazionatamente il prodotto.

È un liquido volatile, di composizione che s'accosta alla formola $Mg(C^2H^5)^2$, di odore agliaceo, infiammabile all'aria, decomponente l'acqua con violenza, e che bolle ad una temperatura superiore a quella dell'ioduro d'etile.

Mercurio-etile. — Si conoscono due derivati etilici del mercurio, uno dei quali corrisponde al bicloruro del detto metallo, ed è il mercurio-etile $Hg(C^2H^5)^2$, e l'altro si riferisce al protocloruro e fu detto mercurosoetile $Hg^2(C^2H^5)^2$. Il secondo non fu peranco ottenuto in istato libero. È noto puranco in combinazione il *mercurio monoetile* C^2H^5Hg.

Mercurio-etile, detto anche *etiluro* od *etide mercurico*. — Si può preparare per diverse maniere. Buckton lo conseguì facendo agire lo zinco-etile sul bicloruro di mercurio, evitando un eccesso del secondo, perchè si formerebbe eziandio del cloruro di mercuroso-etile. La reazione è gagliardissima, per cui è necessario operare con raffreddamento. La lieve eccedenza di zinco-etile si decompone con acqua, e si scioglie l'ossido di zinco deposto, valendosi dell'acido cloridrico diluito. Si riesce al medesimo risultato col cloruro mercuroso e lo zincoetile: con questo tuttavolta succede separazione di mercurio libero. Distillando il prodotto si ha il mercuretile da solo.

Buckton l'ottenne eziandio distillando dell'ioduro di mercurosoetile secco e polverizzato con zincoetile in istorta entro cui era spinta una corrente di gas illuminante: il liquido ottenuto fu ridistillato con lieve eccesso di zincoetile per decomporre tutto l'ioduro, indi lavato con acido cloridrico diluito e con acqua e poi rettificato.

Frankland e Duppa procedettero per altra via. Presero 500 gr. di amalgama di sodio contenente il 2 per 100 di sodio, 10 gr. d'ioduro di etile mescolato con 1 gr. di acetato di etile, che agevola la reazione. Si versa il liquido sull'amalgama entro pallone, agitando di tratto in tratto per agevolare la reazione, e tenendo immerso nell'acqua fredda a moderare l'inalzamento della temperatura. La reazione è a termine quando la temperatura rimane stabile, e quando un po' di liquido, bollito con acido nitrico, non isvolge più iodio libero. Allorchè la quantità formatasi dell'ioduro di sodio è sufficiente per dare consistenza pastosa al liquido etereo, si trasporta il pallone in bagno maria affine di rendere più intimo il contatto coll'amalgama, e si distilla la parte più volatile, facendola reagire di nuovo con altra porzione di amalgama. Se poi la distillazione si differisca finchè la materia sia divenuta manifestamente soda, in allora non è necessario che si ripeta, e lo stillato rimane bastevolmente fluido dopo che la reazione sia a termine. Mescendo il prodotto con acqua, esso si disgiunge in due strati, uno dei quali etereo, e che galleggia o sta al di sotto della soluzione d'ioduro di sodio, secondo che sia con-

Google

centrata o diluita. Si decanta, si distilla con acqua in bagno d'olio, si lava in appresso con potassa alcolica e con acqua sola, e si secca sul cloruro di calcio.

Champman trovò utile di sostituire il bromuro di etile all'ioduro nel processo ora descritto.

Buckton ottenne eziandio il mercuretile dall'azione del cianuro di potassio sull'ioduro di mercurosoetile; ma è una maniera di preparazione che non dà vantaggio.

Il mercuretile è un liquido trasparente e scolorito, di lieve odore etereo, del peso specifico di 2,444 (altri, di 2,460); col punto di bollitura tra 158 e 160° (Buckton), od a 158° stando a Frankland. La densità del suo vapore fu trovata = 139,7 rispetto all'idrogeno; rispetto all'aria, = 9,97: il calcolo avrebbe condotto a 129 riguardo all'idrogeno, a 9,4 riguardo all'aria. Per tale densità mostra di corrispondere alla formola $Hg(C^2H^5)^2$. È lievemente infiammabile e arde di vampa fumosa spandendo vapore di mercurio. Scaldato a 205° si decompone con iscoppio. È quasi insolubile nell'acqua; si scioglie discretamente nell'alcole ed in qualsivoglia proporzione nell'etere. Quando se ne fa cadere qualche gocciola nel gas cloro ei rimane distrutto per intero; reagisce violentemente eziandio col bromo e coll'iodio ingenerando bromuro o ioduro di mercurosoetile; se poi si opera sott'acqua, mantenendo circondato il liquido con mescolanza frigorifera, e mescendovi a poco a poco l'iodio od il bromo, in allora ingenera del bromuro o dell'ioduro di etile, e del mercurosoetile: senza la cautela del raffreddare la decomposizione succede più grave, e si svolgono diversi prodotti dell'etile.

L'acido cloridrico ed il solforico ne separano etile in istato d'idruro, e formano un sale di mercurosoetile:

$$SH^2O^4 + 2Hg(C^2H^5)^2 = Hg^2(C^2H^5)^2SO^4 + C^2H^6.$$

Il sodio lo decompone lentamente, formando una massa spugnosa grigia, che si accende spontaneamente in contatto dell'aria, e che scoppia con facilità per cagioni da poco. Se si scalda alquanto svolge con violenza un'abbondanza di gas composto d'idruro d'etile e di etile, mentre si forma probabilmente del l'etiluro di sodio, che poi il calore scompone.

Tenendo a 100° il mercurioetile con zinco granulato, entro cannello chiuso a lampada, s'ingenera zincoetile ed amalgama di zinco. Operando ugualmente col bismuto, se ne ritrae bismutoetile, ma la reazione non è compiuta; col cadmio, scaldando tra 100 e 130°, si ha amalgama e cadmioetile in quantità notevole; coll'oro dà amalgama, ma non auroetile o simili combinazioni; col rame, collo stagno e coll'argento, a 150°, succede eziandio decomposizione: se adoperossi rame, questo rimane amalgamato lievemente, mentre si sviluppa un gas infiammabile, e la reazione deriva in modo manifesto dal calore, non dalla forza del metallo. Neppure con questi tre metalli si formano prodotti organico-metallici.

Il bicloruro di mercurio in eccedenza lo converte in cloruro di mercurosoetile:

$$Hg(C^2H^5)^2 + HgCl^2 = 2[Hg(C^2H^5)Cl].$$

È un corpo fornito di alta virtù venefica.

Mercurio monoetile, C^2H^5Hg. — Non è conosciuto di esso che l'acetato.

Il mercurioetile è trasformato dall'acido acetico in ioduro di etile ed in acetato di mercurio monoetile:

$$Hg(C^2H^5)^2 + C^2H^4O^2 = C^2H^5,H + (C^2H^3O,C^2H^5Hg,O).$$

Per ottenerlo si scalda il mercurioetile con acido acetico in recipiente chiuso, a temperatura di 120 a 130°. Cristallizza dall'acido acetico bollente in grandi tavole, fusibili a 178°, di odore ripugnante, quasi insolubile nell'acqua e nell'acido acetico freddi, più solubile a caldo e nell'alcole. È volatile col vapore di acqua, e si comporta coll'acido cloridrico, il solfuro d'ammonio e l'iodio come fanno i composti analoghi.

Anche il mercuriobimetile fornisce un prodotto metilico somigliante nell'azione all'acido acetico.

Mercurosoetile, $Hg^2(Cl^2H^5)^2$. — Fu detto anche *etiluro mercuroso*. Sconosciuto nello stato libero. È ingenerato tra il mercurio e l'ioduro di etile tenuti esposti a luce diffusa: due atomi di mercurio si uniscono direttamente a due molecole dell'ioduro d'etile:

$$2C^2H^5I + 2Hg = Hg^2(C^2H^5)^2I^2.$$

Si ottiene eziandio da una mescolanza di zinco-etile e d'ioduro mercurico coll'aiuto similmente della luce:

$$Zn(C^2H^5)^2 + 2HgI^2 = Hg^2(C^2H^5)^2I^2ZnI^2.$$

E qui devesi avvertire che parecchi chimici considerano il mercurosoetile come non sussistente, ed interpretano in modo diverso le formole date da quelli che opinano per la sua esistenza. A loro avviso, i composti del mercurosoetile non sembrano che derivati del mercuretile, nei quali una molecola di etile sarebbe surrogata da un atomo di metalloido. Per conseguenza l'ioduro di mercurosoetile dovrebbe rappresentarsi non colla formola $Hg^2(C^2H^5)^2I^2$, sibbene coll'altra HgC^2H^5I, cioè:

$$\left[Hg^2 \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases} \right]''I^2 = 2\left[Hg \begin{cases} C^2H^5 \\ I \end{cases} \right].$$

Ioduro di mercurosoetile o *iodetide mercurico*. — Notammo di sopra come si ottenga. Per l'esposi-

Digitized by Google

zione al sole del mercurio metallico coll'ioduro di etile si depone, a termine di qualche settimana, in cristalli splendenti.

Si può avere eziandio mescolando una soluzione alcolica di mercuretile con soluzione pure alcolica d'iodio, in lieve eccedenza.

È appena solubile nell'acqua, e facilmente in una mescolanza bollente di alcole e di etere, da cui si depone nel raffreddare in laminette scolorite iridescenti. Possiede odore sgradevole e tenace.

Scaldandolo a 100° si fonde; a più alto grado di calore si sublima inalterato. Al raggio solare si scompone, onde la convenienza, nel prepararlo, di procedere a luce diffusa. Si scioglie senza scomposizione, a caldo, nell'ammoniaca e nella potassa, che lo depongono coll'abbassare della temperatura; la potassa, tuttavolta, lo altera protraendo la bollitura.

Cloruro di mercurosoetile o *cloroetide mercurico*, $Hg^2(C^2H^5)^2Cl^2$, oppure $Hg(C^2H^5)Cl$. — Si prepara con aggiungere del bicloruro di mercurio polverizzato ed in eccesso allo zincoetile sciolto nell'etere. Si decanta lo strato inferiore del liquido che è di mercuretile, cui si toglie lo zincoetile non intaccato valendosi dell'acido acetico diluito; si scioglie in 20 parti di alcole e gli si aggiunge una nuova quantità di bicloruro di mercurio uguale alla prima posta in opera; si fa bollire; si feltra, e il liquido feltrato nel raffreddare depone il prodotto desiderato in piccoli cristalli lamellari, di un bianco argentino, poco solubili nell'alcole freddo e nell'etere, solubili nell'alcole bollente, quasi insolubili nell'acqua.

Scaldando i cristalli del cloruro di mercurosoetile in bagno maria, cominciano a volatilizzare a 40°, si fondono in liquido limpido che si dissipa senza lasciare residuo di sorta (Frankland). Scaldato su foglia di platino, arde di fiamma debole, spandendo un odore molto sgradevole.

Dunhaupt l'ottenne eziandio col bicloruro di mercurio e il bismutotrietile. Si versa a poco a poco una soluzione debole e calda di sublimato corrosivo in altra pure alcolica di bismutotrietile. Ne nasce un precipitato che si discioglie nel liquido scaldato a bollitura: questo si decanta, e messo a raffreddare depone laminette argentine di cloruro di mercurosoetile. Nella reazione si formano ad un tempo il prodotto cercato e cloruro di bismutetile.

Bromuro di mercurosoetile o *bromoetiluro mercurico*, $Hg^2(C^2H^5)^2,Br^2$ ovvero $Hg(C^2H^5)Br$. — Si ottiene facendo reagire il bromuro di mercurio col bismutotrietile, o trattando con acido idrobromico l'idrato di mercurosoetile, ovvero con soluzione alcolica di bromo e soluzione alcolica d'idrato di mercurosoetile: in questo caso si forma eziandio del bromato di mercurio. Sell e Lippmann lo conseguirono eziandio col mercuretile e l'etere monobromacetico a 150°. Si svolge dell'etilene e dell'acetato d'etile, e il bromuro cristallizza per raffreddamento in laminette scolorite.

Somiglia per le proprietà al cloruro di mercurosoetile.

Cianuro di mercurosoetile o *cianoetiluro di mercurio*, $Hg^2(C^2H^5)^2Cy^2$, ovvero $Hg(C^2H^5)Cy$. — Per prepararlo si satura con acido cianidrico concentrato una soluzione alcolica d'idrato di mercurosoetile. Cristallizza con facilità ed è molto volatile. Scaldato in campanella, esala vapori sommamente sgradevoli, che intaccano con forza gli organi respiratorii, e sembra altamente venefico; nella campanella rimane un residuo carbonoso. Si scioglie con agevolezza nell'alcole e nell'etere.

Idrato di mercurosoetile, o *idrato di mercuretile*, o *etileidrato di mercurio*, $Hg^2(C^2H^5)^2(OH)^2 = Hg(C^2H^5)(OH)$. — Si ottiene decomponendo una soluzione alcolica e bollente d'ioduro di mercurosoetile coll'ossido d'argento. Si feltra, si toglie l'alcole per distillazione e si concentra nel vuoto secco. Ne rimane una sostanza oleosa, quasi scolorita, inodorosa, solubilissima nell'acqua e nell'alcole, di reazione alcalina potente e di tale causticità, che produce vesciche sulla pelle. Scaccia l'ammoniaca di combinazione e precipita parecchi ossidi metallici, tra cui quelli di alluminio, zinco, stagno, rame, platino ed oro. Coll'acido solfidrico in grande abbondanza dà origine ad un precipitato bianco, il quale dopo un certo tempo passa al giallo, al bruno ed al nero. A caldo riduce il cloruro d'oro. Col cloruro di platino forma un precipitato giallo solubile a caldo, e che nel raffreddare si depone in pagliuole cristalline: facendo bollire ne precipita una polvere nera. Reagisce collo zinco metallico, ingenerando zincoetile ed amalgama di zinco. Si scioglie negli acidi, coi quali produce dei sali cristallizzabili.

Solfuro di mercurosoetile o *solfoetiluro di mercurio*, $Hg^2(C^2H^5)^2S''$. — È un precipitato polveroso di colore bianco-gialliccio, che si forma coll'idrogeno solforato e l'idrato di mercurosoetile, o meglio per doppia decomposizione tra il solfuro di ammonio ed il cloruro di mercurosoetile. È solubile nell'etere, nell'alcole e nel solfuro d'ammonio, e si depone dalla soluzione eterea in istato cristallino, misto con solfuro di mercurio. Evaporandone la soluzione alcolica rimane scomposto anche maggiormente.

Solfato di mercurosoetile o *solfatoetiluro di mercurio* o *solfato di mercuretile*. — Si forma per doppia decomposizione tra il solfato d'argento ed il cloruro di mercurosoetile in soluzione alcolica, dalla quale cristallizza in laminette argentine.

Nitrato di mercurosoetile o *nitroetiluro di mercurio* o *nitrato di mercuretile*, $Hg^2(C^2H^5)^2(AzO^3)^2$ oppure $Hg(C^2H^5)(AzO^3)$. — Strecker l'ottenne de-

Digitized by Google

componendo col nitrato d'argento l'ioduro di mercurosoetile, e Dunhaupt saturandone l'idrato coll'acido nitrico.

Strecker lo descrisse cristallizzato in prismi incolori, solubili nell'alcole, meno solubili nell'acqua, e che forni goccioline oleose di cloruro quando gli si aggiunse dell'acido cloridrico.

Dunhaupt l'ebbe in forma di una massa butirracea, solubile nell'acqua e nell'alcole e deflagrabile per l'azione del calore.

Fosfato di mercurosoetile o *fosfoetiluro di mercurio* o *fosfato di mercuretile.* — Si forma trattando il cloruro di mercurosoetile col fosfato d'argento. È molto solubile nell'acqua, da cui rimane per l'evaporazione coll'aspetto di una massa diafana e vischiosa.

Carbonato di mercurosoetile o *carbonetiluro di mercurio* ed anche *carbonato di mercuretile.* — Si ottiene facendo reagire a blando calore del carbonato d'argento col cloruro di mercurosoetile. Solubilissimo nell'alcole e nell'acqua, e cristallizza con difficoltà. Il calore lo scompone agevolmente. Gli acidi ne svolgono anidride carbonica.

Ossalato ed acetato di mercurosoetile. — Sono ambedue cristallizzabili.

Le combinazioni del mercurosoetile si trasformano per opera dello zincoetile in mercurioetile.

Piomboetile. — Anche il piombo si può avere combinato coll'etile e ingenera due composti, sviluppando 4 atomicità a somiglianza dello stagno, in uno dei quali sono sature ed è il *piombotetraetile* $Pb(C^2H^5)^4$, mentre nell'altro rimane libera un'atomicità, per cui si comporta come un radicale monatomico, ed è il *piombotrietile* $Pb(C^2H^5)^3$. Fino ad ora non si riuscì a preparare il piombodietile, corrispondente al cloruro $PbCl^2$. Tali combinazioni furono studiate da Loewig, Buckton, Klippel e Cahours.

Piombotetraetile, detto in addietro *piombo di-etile* ed anche *etile-* o *tetraetiluro piombico*, $Pb(C^2H^5)^4$. — Si prepara quando si fa agire lo zincoetile sul cloruro di piombo, secondo l'equazione

$$2[Zn(C^2H^5)^2]+2PbCl^2=2ZnCl^2+Pb(C^2H^5)^4+Pb.$$

Aggiungendo del cloruro di piombo secco allo zincoetile, tosto succede la reazione con lieve inalzamento di temperatura e separazione di piombo metallico; poscia si aggiunge altro cloruro di piombo in eccedenza, si scalda a blando calore per qualche minuto, si decanta il liquido chiaro (che sembra contenere piomboetile combinato con zincoetile, il quale non rimane decomposto del tutto con l'eccedenza del cloruro di piombo), e si distilla per iscacciare lo zincoetile non decomposto. Ciò che rimane nella storta dopo scaldato tra 140 e 150° deve essere trattato con acqua e acido cloridrico; si depongono gocciole scolorite di un liquido pesante, composto per la massima parte di piombotrietile, e che si ha puro distillandolo fra 198 e 202°, e meglio rettificandolo in atmosfera rarefatta.

Loewig lo ottenne accompagnato dal piombotrietile per l'azione di una lega di piombo e di sodio ricca dell'ultimo sull'ioduro d'etile. È un liquido scolorito e trasparente, del peso specifico di 1,62. Sotto l'ordinaria pressione atmosferica bolle verso i 200°, decomponendosi parzialmente; sotto la pressione di 7,5 pollici di mercurio bolle a 152° senza decomposizione. Quando piglia fuoco arde di fiamma aranciata con orlo di un verde pallido. Facendovi passare una corrente di gas cloridrico si converte in cloruro di piombotrietile con isviluppo di idruro di etile:

$$Pb(C^2H^5)^4 + HCl = Pb(C^2H^5)^3Cl + C^2H^6.$$

Piombotrietile o *metapiomboetile*, od anche *sesquipiomboetile*, $[Pb(C^2H^5)^3]$. — Loewig, facendo agire una lega di 6 parti di piombo e di 1 parte di sodio sull'ioduro di etile, ottenne un liquido perfettamente scolorito, discretamente mobile, volatile e di odore vivissimo, non fumeggiante all'aria e che bruciando spandeva densi fumi di ossido di piombo. Componevasi di parecchi radicali piombo-etilici, da cui non riuscì a separare il piombotrietile.

Klippel procedette per altra maniera, cioè modificò il processo di Loewig. Cominciò dal fondere tre parti di piombo in un crogiuolo di Assia, indi, tolto dal fuoco, vi aggiunse una parte di sodio in pezzetti, bagnati ancora di petrolio, e agitando con verga di ferro. La combinazione si compie con grande sviluppo di calore ed infiammazione del petrolio, i cui gas idrocarburati impediscono la ossidazione del prodotto. Compiuta la reazione, si empie il crogiuolo di sabbia calda e si lascia raffreddare spontaneamente. Se ne estrae la lega cristallina, si polverizza in mortaio caldo coll'aggiunta di una piccola quantità di sabbia secca, si distribuisce in parecchi palloncini e si bagna con ioduro d'etile, connettendo immediatamente ciascuno con tubi di condensazione ad impedire le perdite dell'ioduro di etile, il quale comincia subito a distillare, pel calore che si svolge dalla reazione che tosto succede. I tubi sono disposti a reflusso, affinchè l'ioduro d'etile ricada nei palloncini di mano in mano che si condensa. Cessata la reazione, si distilla a bagno maria per ricuperare l'ioduro d'etile eccedente. Si versa il liquido rimanente ne' palloncini entro vaso cilindrico di vetro e secco, vi si aggiunge dell'etere e si dibatte affinchè il piombotrietile si sciolga. Si aggiunge un poco d'acqua alla soluzione eterea, si riacquista l'etere per distillazione, e il piombotrietile rimane nella storta coll'aspetto di un olio al fondo dell'acqua.

È un liquido mobile, oleoso, gialliccio, del peso

Digitized by Google

specifico di 1,471 a 0°, insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcole e nell'etere. Non si può distillare da solo senza che si scomponga; insieme coll'etere passa indecomposto, ma in tenue quantità. La luce lo altera, e similmente la bollitura prolungata con acqua, separandosi piombo metallico. Ponendone a vaporazione spontanea la soluzione nell'etere, si converte in ossido di piombo (Loewig); in carbonato (Klippel). Si infiamma in contatto dell'acido nitrico concentrato. Quando si tratta con acqua di cloro depone cloruro di piombo.

Può aversi combinato col cloro, col bromo, coll'iodio, coll'ossigeno; combinazioni le quali si formano eziandio trattando l'idrato di piombotrietile cogl'idracidi corrispondenti, ovvero facendo agire gli acidi concentrati sul piombotetraetile, che perde una molecola di etile in istato di idruro. Tutti i sali aloidi del piombotrietile sono volatili ed esalano vapori che irritano gli occhi e la mucosa della gola.

Cloruro di piombotrietile, $Pb(C^2H^5)^3Cl$. — Si ottiene col cloruro di bario aggiunto ad una soluzione alcolica del solfato di piombotrietile inacidita con acido cloridrico. Si dibatte con etere, si decanta la soluzione eterea dallo strato acquoso e si pone a svaporare. Si può avere eziandio coll'acido cloridrico concentrato sul piombotetraetile, o col detto acido sull'ossido o sul carbonato.

Cristallizza in belli e lunghi aghi intralciati insieme, molto lucidi e che svolgono un forte odore di senape quando si tengono a blando calore. Scaldati in campanella di vetro detuonano lievemente; a calore più moderato danno nascimento a cloruro di piombo ed a piombo metallico. Sono solubili nell'etere e fusibili a blando calore. Sono anche discretamente infiammabili.

Mescendone la soluzione alcolica con altra di cloruro di mercurosoetile, se ne ha un *cloromercurato*, che cristallizza in isquammette perlacee bianche, della formola $Pb(C^2H^5)^3Cl,HgCl^2$.

Col bicloruro di platino dà nascimento ad un *cloroplatinato*, in cristalli di colore rosso di rame, poco solubili nell'acqua, più solubili nell'alcole o nell'etere, della formola $[Pb(C^2H^5)^3Cl]^2, PtCl^4$.

Bromuro di piombotrietile, $Pb(C^2H^5)^3,Br$. — Si prepara con aggiungere una soluzione alcolica di bromuro di potassio ad altra di solfato di piombotrietile, fatta pure nell'alcole e con acido solforico libero. Vi si versa dell'etere; si dibatte; si decanta il liquido etereo, e si svapora: il nuovo composto cristallizza in lunghi aghi.

Ioduro di piombotrietile, $Pb(C^2H^5)^3I$. — Klippel l'ottenne dall'azione dell'iodio sul piombotrietile, e Loewig da quella dell'ioduro di potassio sul solfato di piombotrietile. È solubile nell'etere e molto instabile, tanto che evaporandone la soluzione eterea si depone dell'ioduro di piombo. Se distillasi con acqua l'ioduro indecomposto, ne rimane dell'ioduro di piombo, mentre passa col vapore un liquido scolorito, mobile, di odore pungente, alquanto più stabile, e la cui composizione corrisponde prossimamente alla formola $Pb(C^2H^5)^4I^3$.

Cianuro di piombotrietile, $Pb(C^2H^5)^3Cy$. — Si scalda nel bagno maria, entro cannello chiuso a lampada, una mescolanza di cianuro potassico e di solfato di piombotrietile in soluzione alcolica, seguitando a scaldare per lungo tempo. Si mesce con acqua il liquido rosso di sangue che ne risulta: si raccoglie il precipitato bianco, e si fa ricristallizzare nell'etere, da cui si depone in cristalli prismatici, i quali, quando siano scaldati in campanella, si fondono con deflagrazione, separazione di piombo metallico e svolgimento di vapori infiammabili.

Idruro di piombotrietile, $Pb(C^2H^5)^3HO$. — Klippel l'ottenne cominciando dapprima dall'ioduro, cioè aggiunse iodio alla soluzione eterea del piombotrietile finchè avvenne scoloramento, indi subito dopo lo dibattè con ossido di argento precipitato di recente. Si feltra, vi si versa dell'acqua, si distilla per iscacciarne l'etere e l'alcole, e il liquido acquoso rimanente depone l'idrato in forma oleosa e quasi scolorito.

Si può preparare eziandio col cloruro di piombotrietile e l'ossido di argento, ovvero distillando il cloruro sull'idrato di potassa.

È un liquido oleoso di odore fortissimo e che provoca lo starnuto. È poco solubile nell'acqua, meglio solubile nell'alcole e nell'etere. Possiede forte reazione alcalina e sapore aspro, sgradevole e caustico. È volatile a temperatura ordinaria, onde forma dei fumi quando gli si avvicina uno specillo di vetro intriso di acido cloridrico: scaldandolo esala vapori bianchi. Saponifica i grassi; scaccia l'ammoniaca di combinazione; precipita i sali di ferro, di rame e di argento dalle loro soluzioni; precipita pure quelli di allumina e di zinco e li ridiscioglie quando si aggiunge in eccedenza.

Solfuro di piombotrietile, $[Pb(C^2H^5)^3]^2S$. — Si forma tra l'acido solfidrico e l'idrato od un sale solubile di piombotrietile in soluzione. Precipitato bianco, quasi insolubile nell'acqua, alcole ed etere, e che annerisce prontamente con formazione di solfuro di piombo.

Solfato di piombotrietile $[Pb(C^2H^5)^3]^2SO^4$. — Allorquando si stilla a goccie dell'acido solforico in una soluzione alcolica d'idrato, lasciando questo in eccedenza, si ha un precipitato bianco e splendente di solfato, che si lava con acqua, poi con alcole ed in ultimo con etere (Loewig).

È quasi insolubile nell'acqua, nell'alcole assoluto e nell'etere, ma si scioglie facilmente nell'alcole inacidito con acido solforico o cloridrico. Dalla soluzione acida cristallizza in cristalli brillanti, duri, di qualche grossezza.

Digitized by C

Klippel l'ebbe in cristalli somiglianti al quarzo dalla soluzione del carbonato di piombotrietile nell'acido solforico alcolico, e Buckton in aghetti asbestiformi col decomporre il cloruro mediante l'acido solforico od il nitrato d'argento.

Nitrato di piombotrietile, PbC^2H^5,AzO^3. — Si ottiene decomponendo il nitrato d'argento colla soluzione eterea di piombotrietile. Rimane per evaporazione coll'aspetto di un liquido vischioso, di odore butirroso, di sapore pungente, e che si concreta in massa cristallina, untuosa al tatto. Scaldandolo si scompone con lieve esplosione. Si scioglie con facilità nell'alcole e nell'etere; la soluzione alcolica quando è messa a svaporare depone una tenue quantità di nitrato di piombo.

Fosfato di piombotrietile, $Pb(C^2H^5)^3H^2,PhO^4$. — Si forma dalla saturazione dell'idrato e del carbonato di piombotrietile col mezzo dell'acido solforico. Cristallizza in gruppi stellati, solubili facilmente nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, e che si ossidano con viva deflagrazione quando vi si sopraversa dell'acido nitrico fumante.

Carbonato di piombotrietile, $[Pb(C^2H^5)^3]^2CO^3$. — L'idrato stando esposto all'aria ne assorbe con avidità l'acido carbonico, e si converte in carbonato, il quale si depone in cristallini duri e splendenti. Si può preparare con una corrente di anidride carbonica nella soluzione dell'idrato, ovvero per doppia decomposizione, col carbonato ammonico ed un sale solubile di piombotrietile, evitando l'eccedenza del primo, perchè in allora il prodotto si ridiscioglierebbe nel liquido, ingenerando un doppio carbonato.

È quasi insolubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere.

Solfocianato di piombotrietile.— Klippel l'ottenne scaldando a 100° in cannello chiuso una soluzione alcolica di cloruro con solfocianato di argento precipitato di recente. È solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere. Cristallizza dalla soluzione eterea nella medesima forma del solfocianato di potassio.

Ossalato neutro di piombotrietile,

$$[Pb(C^2H^5)^3]^2,C^2O^4 + H^2O.$$

È in cristalli lamellari, contenenti una molecola d'acqua allorchè fu seccato sotto campana con acido solforico.

Tartrato acido di piombotrietile,

$$Pb(C^2H^5)^3,C^4H^5O^6.$$

È in cristalli lamellari. L'*acetato*, il *benzoato* ed il *butirrato* cristallizzano in aghetti solubili nell'acqua; il *formiato* somiglia all'acetato.

Stannoetili. — Lo stagno come metallo tetratomico può ricevere fino quattro radicali alcolici, onde ristringendoci all'etile, la combinazione satura corrisponde alla formola $Sn^{IV}(C^2H^5)^4$.

I composti etilici dello stagno furono particolarmente studiati da Frankland, Loewig, Cahours e Riche, Kulmitz e Strecker, e tre di essi sono meglio conosciuti, cioè lo *stannodietile* $Sn(C^2H^5)^2$, lo *stannotrietile* $Sn(C^2H^5)^3$ e lo *stannotetraetile* $Sn(C^2H^5)^4$.

I due primi (la valenza dello stagno essendovi non saturata) possono agire come corpi tendenti alla combinazione, conforme al numero delle atomicità non soddisfatte che contengono; mentre il terzo non può ricevere altri radicali semplici o composti se non per sostituzione di taluni degli atomi di etile che lo stagno ha seco uniti.

Loewig ammise che il numero degli *stannetili* fosse assai più copioso di quanto si è detto, e perciò ne descrisse una serie, quale è rappresentata dalle formole seguenti:

Nomi dati a tali composti	Formole recenti	Formole vecchie
Stannetile	$Sn^{1/2}(C^2H^5)$	$Sn(C^4H^5)$
Metilenestannetile . .	$Sn(C^2H^5)^2$	$Sn^2(C^4H^5)^2$
Elailestannetile . . .	$Sn^2(C^2H^5)^4$	$Sn^4(C^4H^5)^4$
Acestannetile	$Sn^2(C^2H^5)^3$	$Sn^4(C^4H^5)^3$
Metilstannetile	$Sn(C^2H^5)^3$	$Sn^2(C^4H^5)^3$
Etilestannetile	$Sn^2(C^2H^5)^5$	$Sn^4(C^4H^5)^5$
Altro stannetile. . . .	$Sn^3(C^2H^5)^4$	$Sn^6(C^4H^5)^4$

Gerhardt, Wurtz e Strecker misero in dubbio ciò che era stato affermato da Loewig, ed anzi lo Strecker dimostrò che l'ioduro di elailestannetile di Loewig $Sn^2(C^2H^5)^4I$ non è altro che un ossioduro, il cui radicale sarebbe lo stannodietile. Tale ossioduro corrisponde alla formola grezza

$$Sn^4(C^2H^5)^8O^3I^2 = Sn(C^2H^5)^2I^2,3Sn(C^2H^5)^2O.$$

Kekulé suppone invece che i radicali stannoetilici di Loewig possano bensì sussistere, considerandoli tuttavolta come derivanti da stannetili di più semplice costituzione di quanto aveva immaginato quel chimico, ed ammettendo che parecchi atomi d'iodio vi siano sostituiti ad altrettanti di etile; e perchè il lettore ci intenda, ricordiamo che il Loewig aveva ottenuto quei radicali in istato d'ioduri. Per esempio, l'ioduro di acestannetile $Sn^2(C^2H^5)^3I$ potrebbe derivare da una doppia molecola di stannodietile $2Sn(C^2H^5)^2$ in cui un atomo di etile fosse surrogato da un atomo d'iodio; similmente l'ioduro di etilestannetile $Sn^2(C^2H^5)^5I$ potrebbe corrispondere allo stannotrietile in doppia molecola $2Sn(C^2H^5)^3$, nel quale un atomo d'iodio fosse sottentrato ad uno di etile.

Preparazione degli stannoetili. — Frankland preparò lo stannodietile in istato d'ioduro facendo agire lo stagno metallico sull'ioduro di etile, entro cannelli chiusi a lampada, scaldando a 150° in bagno d'olio. Lo stagno dev'essere in foglie sottili, e l'operazione si può condurre tanto col mezzo della temperatura elevata, quanto anche a temperatura ordinaria, purchè si operi alla luce diretta. La pro-

Digitized by Google

porzione è di una parte del metallo per tre parti in peso d'ioduro di etile. Quando si opera in bagno d'olio bastano da 20 a 30 ore di scaldamento; se per influsso della luce occorrono più settimane. Lo stagno si discioglie a poco a poco, ed il liquido ne acquista un colore giallognolo. Nell'aprire il cannello si svolge dell'idruro d'etile e dell'etilene e il liquido consta d'ioduro di etile in eccedenza, d'ioduro stannoso rosso e d'ioduro di stannetile che si fa sciogliere nell'alcole, d'onde cristallizza in lunghi aghi. Si può eziandio separarlo col mezzo della distillazione; dapprima passa l'ioduro d'etile, indi il termometro sale fino a 230°, rimanendo stazionario per qualche tempo, mentre distilla un liquido ambraceo, di odore pungente, che è ioduro di stannotrietile formatosi insieme con quello di stannodietile; in appresso la temperatura si inalza fino a 245°, e in allora il prodotto ricomincia a distillare, e il distillato si rassoda in una massa bianca, formata di aghi intralciati d'ioduro di stannodietile: il residuo è ioduro stannoso.

Loewig e Cahours sostituirono nella preparazione allo stagno metallico una lega di stagno e sodio. Quella del primo componevasi di sei parti di stagno e di una parte di sodio, e il prodotto conseguitone era un misto d'ioduro di stannetile e d'ioduro di stannotrietile, ma questo in proporzione minore di quando si opera collo stagno solo, e riconoscibile dall'odore pungente di senape che possiede.

Cahours volle sperimentare parecchie leghe di stagno e sodio, in cui il secondo metallo veniva crescendo dal 2 fino al 12 ed anche fino al 20 per 100, senza che tuttavolta riuscisse a conseguire ioduro di stannodietile affatto scevro di quello di stannotrietile. Solo le leghe contenenti almeno 5 per 100 di sodio reagirono a freddo sull'ioduro di etile, caso nel quale (quando la reazione non procede più innanzi) si compie scaldando la materia entro cannelli chiusi, tra 120 e 140°, dopo avervi aggiunto dell'ioduro d'etile bastante per comporne una poltiglia chiara. Più la lega è ricca di sodio e più cresce la proporzione dello stannotrietile, ed allorquando ne contenga dal 14 al 20 per 100 non si hanno più gl'ioduri stannetilici, ma i radicali stessi liberi dall'iodio.

Quando si adopera la lega di stagno e sodio si deve procedere nel modo seguente. Si polverizza la lega e si versa in palloncini della capacità di 120 a 160 grammi l'uno, cui sono annessi tubi di distillazione, aggiungendovi dell'ioduro d'etile per formarne una poltiglia; la reazione incomincia a freddo ed è gagliarda; quando è cessata si chiudono i palloncini e si lasciano raffreddare, si aggiunge nuovo ioduro d'etile e si compie a caldo entro cannelli chiusi, come fu già esposto. Si versa il contenuto dei cannelli entro un solo pallone, ed è una materia di un nero verdognolo, polverosa, di odore fortissimo; vi si sopraffonde dell'etere rettificato e si lascia in digestione per ventiquattr'ore. Si feltra dopo in atmosfera di acido carbonico, e si lascia il liquido etereo in quiete, affinchè deponga una materia fioccosa e bianca. Si rifeltra; si distilla per ricuperare i $^7/_8$ dell'etere adoperati; si aggiunge al residuo la metà in volume di alcole comune, indi si concentra di nuovo. Ne rimane un liquido diviso in due strati, l'inferiore dei quali è giallognolo ed oleoso e contiene lo stannotrietile $Sn(C^2H^5)^3$, mentre lo strato superiore è vischioso e depone, diluendolo con acqua, un olio denso ed incoloro che è lo stannodietile $Sn(C^2H^5)^2$.

Insieme collo stannotrietile si contiene anche lo stannotetraetile $Sn(C^2H^5)^4$; ed in effetto, distillando la materia oleosa e giallognola si raccoglie a 180° un olio limpido e di odore etereo, che appunto è lo stannotetraetile.

I tre stannetili pigliano adunque nascimento insieme, comunque si variino le proporzioni degl'ingredienti, per cui nel prepararli è necessario che si proceda alla loro separazione. A temperatura ordinaria sono di consistenza oleosa, insolubili nell'acqua, poco solubili nell'alcole assoluto e solubili nell'etere. Hanno odore poco manifesto e che somiglia a quello di certi frutti imputriditi; toccandoli coi diti vi lasciano un odore sgradevole di stagno. Sono accensibili, ma non spontaneamente, ed ardono di fiamma splendente e molto fumosa. Evaporandoli in soluzione alcolica attraggono ossigeno dall'aria e depongono dell'ossido di stagno.

Quando si trattano con soluzione alcolica di nitrato d'argento fanno immediatamente precipitare argento metallico. Trattandoli con acido nitrico diluito danno origine a nitrati; inumidendoli coll'acido fumante s'infiammano e danno scoppii. Decompongono gli acidi diluiti, svolgono dell'idrogeno e formano dei sali; si combinano con forza ai corpi alogeni, e i composti ottenuti sono solubili nell'acqua.

Stannoetile o *stannodietile*, $Sn(C^2H^5)^2$. — Fu detto anche etiluro od etile stannoso e dietiluro di stagno. Si prepara per l'azione diretta di una lega di stagno ricca di sodio sull'ioduro d'etile, come fu descritto di sopra; si ottiene eziandio trattando collo zinco il cloruro di stannetile od altro sale di esso in soluzione, caso nel quale il prodotto precipita in goccioline oleose gialle, che si raccolgono al fondo del liquido e si lavano per decantazione.

È un liquido del peso specifico di 1,558 a 15° e che non si concreta a —12°. Quando fosse puro sarebbe probabilmente scolorito. Ha odore sommamente pungente. È più forte che quello degli altri stannetili. Bolle a 150°, decomponendosi in istagno metallico ed in un liquido incoloro, il quale pare che

consti di stannotetraetile, dacchè contiene del metallo e non si combina col bromo e coll'iodio. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e alquanto meno nell'etere. Esposto all'aria si ossida senza fumeggiare od accendersi, deponendo una polvere bianca, che è l'ossido di stannodietile. Si combina direttamente col cloro, col bromo e coll'iodio; reagisce cogli acidi clorico, iodidrico, bromidrico e fluoridrico, svolgendo idrogeno e ingenerando dei sali aloidi; riduce in un istante il nitrato d'argento con separazione di argento metallico nero.

Cloruro di distannetile, $Sn(C^2H^5)^2Cl^2$. — Si ottiene in lunghi aghi scoloriti collo sciogliere l'ossido di stannetile nell'acido cloridrico diluito e svaporando a blando calore. Ladenburg lo preparò collo stannotrietile ed il cloro. Altre volte si ha in prismi od in tavole incolore. Ha odore canforaceo manifesto; è discretamente solubile nell'acqua bollente; con più facilità nell'alcole e nell'etere. Si fonde a 85° (Ladenburg), si sublima a calore non molto elevato e bolle senza decomposizione a 220°. La densità del suo vapore determinata fra 268 e 282° fu trovata uguale da 8,72 a 8,61 rispetto all'aria, = 124,4 rispetto all'idrogeno. Il calcolo condurrebbe a 8,62 e a 123,5.

Bromuro di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2Br^2$. — Si tratta una soluzione alcolica di stannodietile col bromo, ovvero si scioglie l'ossido nell'acido bromidrico, e si ha in lunghi aghi bianchi, di lieve odore canforaceo, solubili nell'acqua e nell'alcole e più facilmente nell'etere, fusibili a blando calore e distillabili senza decomposizione a 232°. La densità del suo vapore, presa a 295°, fu trovata = 11,64 rispetto all'aria; 168,1 rispetto all'idrogeno: il calcolo darebbe 11,74 rispetto all'aria.

Ioduro di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2I^2$. — Si ottiene per l'azione diretta dello stagno sull'ioduro di etile, o della lega di stagno povera di sodio sul medesimo, o più facilmente ancora coll'iodio direttamente sullo stannodietile in soluzione eterea. Ladenburg lo preparò facendo agire una tripla molecola d'iodio su di una doppia molecola di stannotrietile $2Sn(C^2H^5)^3$. Cristallizza in aghi scoloriti e inodori, taluno de' quali sono di lunghezza notevole, poco solubili nell'acqua fredda, meglio assai nella calda, come pure nell'alcole e nell'etere. Si fondono a 42°, si sublimano a 160° in laminette od in aghetti splendenti, e l'ioduro fuso bolle senza scomposizione a 245°.

Taluno attribuisce ai cristalli un colore giallo paglierino e una lunghezza talvolta di 6 ad 8 centim., e la forma di prismi dritti rettangolari.

In soluzione alcolica è decomposto dai sali d'argento, con formazione d'ioduro d'argento e di sali di stannodietile. Trattandolo col cianuro dello stesso metallo e tenue quantità di alcole anidro entro cannello chiuso immerso in bagno salato, si ha dell'*iodocianuro di stannodietile*, che cristallizza per evaporazione dalla soluzione alcolica. Scaldato con iodio entro cannelli chiusi, si decompone in ioduro stannico ed in etere iodidrico. Facendone bollire la soluzione alcolica, depone ossido di stannodietile e produce acido iodidrico. La sua formola è $Sn(C^2H^5)^2ICy$.

Ossioduri ed ossicloruri di stannodietile. — Allorquando si precipita coll'ammoniaca una soluzione alcolica d'ioduro di stannetile, operando sui $^3/_4$ di essa, indi s'aggiunge l'ultimo quarto sul precipitato e si fa digerire, si ottiene un liquido, da cui per evaporazione si depongono dei cristalli aciculari di un ossioduro rappresentabile dalla formola

$$[Sn(C^2H^5)^2]^4I^2O^3,$$

identici coll'ioduro di etilene-stannetile di Loewig. Lo stesso composto si ingenera con versare l'ammoniaca a goccie a goccie in una soluzione calda di ioduro di stannodietile finchè s'incomincia ad intorbidare.

Si consegue, procedendo in modo uguale, un *ossicloruro di stannodietile* $[Sn(C^2H^5)^2]^3Cl^2O$, il quale cristallizza in laminette scolorite. L'ammoniaca si stilla a goccie nella soluzione alcolica bollente del cloruro finchè si forma un precipitato stabile; ed il precipitato si fa ridisciogliere in tenue quantità di altro cloruro.

Sono quei composti medesimi che Loewig ottenne operando senza le cautele occorrenti per evitare l'ingresso dell'aria atmosferica.

L'ossicloruro di stannodietile, trattato col nitrato d'argento, dà nascimento ad un sale basico avente per formola

$$[Sn(C^2H^5)^2(AzO^3),Sn(C^2H^5)^2H^2O^2]$$

in cristalli quasi insolubili nell'acqua e solubili nell'alcole.

Fluoruro di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2Fl^2$. — Si scioglie l'ossido nell'acido fluoridrico, e si svapora la soluzione. Il fluoruro cristallizza in bei prismi.

Ossido di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2O$. — Rimane nella forma di una polvere bianca quando se ne lascia a svaporare all'aria la soluzione eterea, ovvero precipita in forma gelatinosa dalla soluzione dell'ioduro o di altro sale solubile di stannodietile, trattata con ammoniaca. Il precipitato gelatinoso deve essere lavato con acqua calda o con alcole bollente, e indi seccato nel vuoto.

È una polvere bianca, amorfa, insipida, non volatile, insolubile nell'acqua e nell'etere, quasi insolubile nell'alcole. Piglia fuoco in contatto dei corpi accesi e dell'aria, con fiamma splendente e fumi di ossido stannico. Si scioglie facilmente negli acidi diluiti e negli alcali fissi. Distillato con potassa in eccedenza, forma stannato di potassa ed ossido di stannotrietile:

Digitized by Google

$$\underbrace{3[Sn(C^2H^5)^2O]}_{\text{ossido di stannodietile}} + \underbrace{2HKO}_{\text{potassa}} = \underbrace{SnK^2O^3}_{\text{stannato di potassa}} + H^2O + \underbrace{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\Sn(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}O}_{\text{ossido di stannotrietile.}}$$

Trattato col percloruro di fosforo a blando calore, reagisce fortemente e fornisce nello stillato un misto di cloruro di stannodietile e di ossicloruro di fosforo separabili col mezzo dell'acqua:

$$Sn(C^2H^5)^2O + PhCl^5 = Sn(C^2H^5)^2Cl^2 + PhCl^3O.$$

Solfuro di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2S$. — Si fa gorgogliare una corrente di acido solfidrico in una soluzione acida di un sale stannodietilico, e il solfuro precipita in forma di una polvere bianca, di odore pungente e sgradevole, simile a quello del ramolaccio. È insolubile negli acidi diluiti e nell'ammoniaca; solubile nell'acido cloridrico concentrato, nella potassa caustica e nel solfuro di potassio, dalle quali ultime soluzioni gli acidi lo precipitano inalterato (Loewig).

Cahours e Riche l'ottennero in goccioline limpide, che si solidificarono a poco a poco, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcole, facendo agire l'idrogeno solforato sull'ioduro di stannodietile.

Solfocianato di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2,(CAzS^2)$. — Si ottiene per doppia decomposizione dalle soluzioni alcoliche dell'ioduro di stannoetile e del solfocianato d'argento. Si concentra il liquido feltrato ponendolo a svaporare, e si ha in bei prismi scoloriti, di odore agliaceo, scomponibili dal calore con prodotti fetidi, solubili nell'alcole e nell'etere.

Sali ossigenati dello stannodietile. — Si preparano o per soluzione dell'ossido nei singoli acidi, o per doppia decomposizione tra l'ioduro ed i sali d'argento solubili. Sono cristallizzabili, incolori, solubili nell'acqua e nell'alcole, meno nell'etere. Il calore li decompone con isviluppo di un odore pungente ed irritante, simile a quello della senape.

Solfato di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2,SO^4$. — Si ottiene direttamente coll'ossido e l'acido diluito. Belle pagliuole cristalline, solubili nell'acqua e nell'alcole. Distillandole a secco si decompongono ingenerando prodotti di odore irritante.

Nitrato di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2(AzO^3)^2$. — Per ottenerlo si mescono soluzioni di nitrato d'argento e d'ioduro di stannodietile, o di acido nitrico diluito e di ossido. Per l'evaporazione cristallizza in grossi prismi, facilmente solubili nell'acqua e nell'alcole, e che, scaldati, si fondono e si scompongono con lieve detonazione.

Un *nitrato basico* si forma, stando allo Strecker, decomponendo l'ossicloruro in soluzione alcolica col nitrato d'argento. Evaporandone la soluzione si depone in cristalli quasi insolubili nell'acqua. La sua formola è $\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2(AzO^3)^2\\Sn(C^2H^5)^2(HO)^2\end{matrix}\right\}$.

Carbonato di stannodietile. — È insolubile nell'acqua. Il *fosfato* lo è similmente.

Cianato di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2(C^2AzO)^2$. — Prodotto tra il cianato di argento ed una soluzione alcolica d'ioduro di stannodietile. Cristallizza dalla soluzione concentrata per evaporazione.

Ossalato di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2(C^2O^4)$. — Precipitato in forma di una polvere amorfa, bianca e lucente, che si forma mescendo soluzioni di ossalato di ammoniaca e d'ioduro di stannodietile.

Acetato di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2(C^2H^3O^2)^2$. — Quando si aggiunge a poco a poco dell'ossido di stannodietile ad acido acetico diluito e bollente, si depone in forma di un liquido denso, il quale si solidifica in massa cristallina nel raffreddare. Ridisciolto nell'alcole ed evaporando lentamente si ottiene in bei prismi trasparenti, od in tavole, poco solubili nell'acqua, solubilissime nell'alcole e nell'etere; scaldandolo, in parte è decomposto, in parte è sublimato.

Formiato di stannodietile, $Sn(C^2H^5)^2(CHO^2)^2$. — Aggiungendo a poco a poco l'ossido di stannodietile all'acido formico diluito, dapprima si scioglie, poi continuando ad aggiungere si depone un olio scolorito e denso, che è il formiato di stannodietile, il quale si solidifica in massa cristallina nel raffreddare. Ricristallizzandolo dall'alcole è in prismi trasparenti.

Butirrato e valerianato di stannodietile. — Si ottengono come l'acetato.

Tartarato acido e citrato acido di stannodietile. — Si hanno sciogliendo l'ossido nelle soluzioni bollenti dell'acido tartarico e del citrico. Si depongono in prismi per raffreddamento.

Stannotrietile, detto altre volte *sesquistannetile*, $Sn(C^2H^5)^3$, od anche $[Sn(C^2H^5)^3]^2$. — Quanto alla sua preparazione si rimanda il lettore a ciò che fu esposto in addietro (vedi pag. 948). Esso si ingenera insieme collo stannodietile, introducendo una lega di 80 parti di stagno e 20 p. di sodio entro storta insieme con ioduro di etile e (cessata la reazione spontanea) scaldando il residuo con un altro poco d'ioduro d'etile in robusti cannelli di vetro, a 120°, per dodici ore. Raffreddati i cannelli, si aggiunge dell'etere puro al loro contenuto, si fa digerire per ventiquattr'ore, si feltra in recipiente pieno di anidride carbonica, si rifeltra dopo che si deposero de' fiocchi bianchi, e si distilla, fino a che il residuo misuri $^1/_8$ del volume primitivo. Si mesce questo con mezzo volume di alcole comune, da cui per evaporazione si formano due strati, uno al fondo di consistenza oleosa e gialliccia, e l'altro al di sopra scolorito e vischioso. Lo strato oleoso e gialliccio

Digitized by Google

lavato con alcole e scaldato fra 170 e 180° è di puro stannotrietile.

Ladenburg lo preparò trattando col sodio l'ioduro di stannodietile $Sn(C^2H^5)^2I^2$. L'azione si compie a 200°; si ripiglia con etere il prodotto raffreddato, e si svapora la soluzione eterea. Ne rimane un liquido, la cui composizione corrisponde alla formola $Sn(C^2H^5)^3$, che bolle tra 268 e 272° ma non senza soggiacere ad alterazione, e che si purifica ridistillandolo nel vuoto e raccogliendo le porzioni che bollono al grado più elevato.

Liquido pesante, oleoso, lievemente rifrangente, quasi scolorito, di odore somigliante a quello dei frutti infraciditi (Kulmitz).

Ladenburg ne determinò la densità in istato liquido e la trovò $=1,4115$ a 6°; come pure quella del suo vapore, conforme al metodo di Hoffmann, nell'essenza di garofani, e la trovò $=14,7$ e 14,93. Considerando che corrisponderebbe a quella non dello stannotrietile $Sn(C^2H^5)^3$, ma piuttosto a quella del *distannoessaetile* $Sn^2(C^2H^5)^6$, che darebbe teoricamente 14,7, ne conchiuse che la formola dello stannodietile dev'essere raddoppiata.

È insolubile nell'alcole e distilla senza decomposizione. Si combina direttamente coll'ossigeno, col cloro, col bromo e coll'iodio e reagisce come un riduttore gagliardo. Sciogliendone l'idrato negli acidi od operando per doppia decomposizione ingenera dei sali solubili e cristallizzabili di odore molto pungente.

Allorquando entra in combinazione col cloro, coll'iodio, ecc., la molecola si sdoppia in due, in modo da risultarne

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\Sn(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = 2\left[Sn\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^3\\Cl\end{matrix}\right.\right].$$

Scaldando blandamente lo stannotrietile coll'acido cloracetico, ne avviene una reazione vivace, con isviluppo di gas carburati; il residuo è bruno; scaldandolo distilla a 220° un corpo cristallizzabile che è *bicloruro di stannodietile* $Sn(C^2H^5)^2Cl^2$. Lo stannotetretile reagisce a temperatura ordinaria, e con uguali prodotti, in contatto dell'acido cloracetico.

Tra lo stannotrietile e l'etere cloracetico non si fa reazione che a 250°; svolgesi del gas e si forma cloruro di stannotrietile. Il prodotto ripreso colla potassa bollente ingenera idrato di stannotrietile.

Cloruro di stannotrietile, $Sn(C^2H^5)^3Cl$. — Si ottiene collo sciogliere l'ossido nell'acido cloridrico, o più facilmente aggiungendo quest'acido ad una soluzione acquosa del solfato.

È un olio limpido di un odore soffocante simile a quello della senape, fortemente rifrangente, del peso specifico di 1,428 a 8° (Cahours), di 1,320 (Kulmitz). È solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere. Raffreddandolo a 0° si solidifica in prismi scoloriti. Bolle a 209° e la densità del suo vapore fu trovata $=8,430$ a 285° rispetto all'aria, e 121,7 rispetto all'idrogeno. Il calcolo darebbe 8,33 e 118,25.

Kulmitz ne ottenne due *cloroplatinati*, uno dei quali in cristalli di un rosso cupo, che si depone pel primo, ed ha la formola $Sn(C^2H^5)^3Cl,PtCl^4$; l'altro si depone dalle acque madri del precedente, ed è in ottaedri gialli: $[Sn(C^2H^5)^3Cl]^2PtCl^4$.

Il cloruro di stannotrietile forma ancora de' composti cristallizzati coi cloruri di oro e di mercurio.

Bromuro di stannotrietile, $Sn(C^2H^5)^3Br$. — Si prepara facilmente collo sciogliere l'ossido nell'acido bromidrico.

È un liquido scolorito, mobile, di forte potere refrattivo, del peso specifico di 1,630, e che bolle fra 222 e 224°. Ha odore pungentissimo, simile a quello della senape. Si scioglie facilmente nell'etere e nell'alcole concentrato e diluito, scarsamente nell'acqua. La densità del suo vapore fu trovata $=9,924$ rispetto all'aria e 143,3 rispetto all'idrogeno. Il calcolo avrebbe condotto a 9,60.

Ioduro di stannotrietile, $Sn(C^2H^5)^3I$. — Si produce in tenue quantità tra lo stagno e l'ioduro d'etile a 150°; più copiosamente con una lega di stagno e di sodio; similmente insieme con ioduro d'etile tra l'iodio e lo stannotetraetile.

Il miglior modo di prepararlo consiste nel trattare una lega di 7 parti di stagno ed 1 p. di sodio con ioduro di etile; la reazione si svolge subito, accompagnata da notevole sviluppo di calore. La materia pastosa, introdotta in cannelli che si chiudono a lampada, deve essere scaldata tra 125 e 130° al più, per diciotto a ventiquattr'ore. Raffreddati i cannelli, si aprono, si tratta il contenuto con etere, si feltra, si svapora dopo aggiunta una tenue quantità di alcole. L'etere nello svaporare lascia un olio giallicio, che cresce di quantità con aggiunta di acqua. Si distilla, si raccoglie ciò che passa fra 230 e 235° ed è ioduro puro di stannotrietile.

Liquido pesante, molto rifrattivo, scolorito, del peso specifico di 1,833 a 28°, che bolle senza decomposizione tra 235 e 238°. Circondato da mescolanza di anidride carbonica e di etere si solidifica. Possiede odore molto pungente, simile a quello di senape, che intacca le narici e gli occhi. Si scioglie in qualsivoglia proporzione nell'etere e nell'alcole assoluto, con facilità nell'alcole acquoso, scarsamente nell'acqua.

Scioglie l'iodio in bruno a freddo; scaldando l'iodio svanisce e si formano ioduro di stannodietile e ioduro di etile.

Assorbe il gas ammoniaco secco con inalzamento di temperatura, producendosi una materia bianca, amorfa e friabile della formola $Sn(C^2H^5)^3I,2AzH^3$. Si ottiene il detto composto in prismi smilzi, operando con soluzione alcolica di gas ammoniaco, ed è solubile nell'acqua fredda, in cui si scompone per

Digitized by Google

ebollizione; solubile nell'alcole e poco nell'etere. Si fonde a blando calore e si sublima in bei cristalli.

Kulmitz, scaldando in cannello chiuso una soluzione alcolica dell'ioduro, satura di ammoniaca, ne ebbe dei cristalli aciculari, i quali egli considerò come dell'*ioduro di stannotrietilammonio*

$$Az[Sn(C^2H^5)^3H^3]I.$$

L'etilammina e l'amilammina si comportano come l'ammoniaca. L'amilammina dà nascimento ad un composto della formola $Sn(C^2H^5)^3I,2C^5H^{13}Az$ in massa cristallina e bianca, fusibile e sublimabile, e che può aversi ben cristallizzato dall'alcole.

L'anilina ingenera una combinazione somigliante $Sn(C^2H^5)^3I,2C^6H^7Az$, cristallizzabile dall'alcole in belle tavole giallognole, solubile nell'alcole, nell'etere e nell'acqua, specialmente a caldo.

Ladenburg fece agire l'etilato di sodio C^2H^5NaO sull'ioduro di stannotrietile e n'ebbe un liquido che bolliva a 190°, di odore aggradevole, della densità di 1,2634: la sua composizione corrispondeva alla formola $Sn(C^2H^5)^3,OC^2H^5$.

Riduce il nitrato d'argento in soluzione alcolica; stando all'aria si altera trasformandosi in idrato di stannotrietile; trasformazione la quale succede quasi immediatamente col mezzo di qualche gocciola di acqua. L'idrato poi si altera durante la disseccazione, e ingenera un composto fusibile oltre i 100°, e che non fu studiato ancora.

Altre reazioni furono pure studiate dal medesimo autore. Versando una soluzione alcolica dello stannotrietile in altra alcolica di bicloruro di mercurio, ne precipita del protocloruro, che poscia si riduce in mercurio metallico, quando lo stannotrietile sia in eccedenza: collo stannotetraetile tale reazione non succede.

Tra l'ioduro di etile e lo stannotrietile non si ha reazione a freddo, ma succede a 220°, e se ne forma un gas carbonato che si svolge aprendo il cannello, e dell'ioduro di stannotrietile.

Cianuro di stannotrietile, $Sn(C^2H^5)^3(CAz)$. — Scaldando a blando calore in una storta un misto di cianuro d'argento e d'ioduro di stannotrietile si svolgono de' vapori bianchi che si sublimano in cristalli di un bianco di neve. Seco loro è mista una materia bigia, da cui si separano sciogliendoli nell'alcole e ponendo il liquido a vaporazione spontanea. In allora è in prismi setacei, flessibili, che si fondono a blando calore, concretandosi in massa di aghetti intralciati che si sublimano indecomposti. Scaldandoli rapidamente si scompongono in parte. Sono quasi inodori a freddo, ma col calore esalano odore prussico e insieme il pungente dei composti stannotrietilici.

Idrato di stannotrietile, $Sn(C^2H^5)^3OH$. — Si forma trattando colla potassa caustica i sali stannotrietilici disciolti; comunemente rimane nel liquido. Fa d'uopo perciò dibattere questo con etere, il quale se ne impadronisce e lo abbandona cristallizzato nel raffreddare. Distillando una soluzione d'ioduro di stannotrietile con potassa caustica in eccedenza, l'idrato passa insieme col vapore acquoso e si solidifica cristallizzando nel raffreddare. Se si scalda blandamente la soluzione entro vaso di vetro, l'idrato si sublima a grado a grado ed empie lo spazio di cristalli molto sottili, che formano massa somigliante a cotone cardato.

Per ottenerlo poi dall'ioduro di stannotrietile, quando è mescolato (come suol essere) cogl'ioduri degli altri stannetili, si fa sciogliere la mescolanza nell'alcole, vi si aggiunge ossido di argento finchè si forma ioduro di argento, si feltra per separarlo da questo ioduro e dall'ossido di stannodietile, e si concentra sotto campana con acido solforico.

Cristallizza in prismi scoloriti, solubili discretamente nell'acqua e nell'alcole, assoluto od acquoso, più copiosamente nell'etere. Le soluzioni posseggono reazione alcalina forte e sapore caustico; precipitano gli ossidi dei metalli pesanti, scacciano l'ammoniaca di combinazione, ed attraggono l'acido carbonico dall'aria.

È fusibile tra 44 e 45°; distilla a 272°. Neutralizza gli acidi, coi quali ingenera dei sali che sono perfettamente cristallizzabili.

Ossido di stannotrietile,

$$[Sn(C^2H^5)]^2O = \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\Sn(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}O.$$

Si produce mantenendo per qualche tempo l'idrato a temperatura prossima a quella del suo punto di ebollizione.

Ha l'aspetto di un olio limpido, che, irrorato d'acqua, riproduce immediatamente l'idrato da cui deriva.

Solfuro di stannotrietile, $[Sn(C^2H^5)^3]^2S$. — Si divida in due porzioni uguali una soluzione alcolica d'idrato, se ne saturi una con acido solfidrico, si espella per evaporazione l'eccedenza dell'idrogeno solforato, indi gli si aggiunga l'altra metà tenuta a parte; il solfuro in allora precipita coll'aspetto di una sostanza oleosa e pesante, che deve essere seccata sotto campana con acido solforico.

È trasparente, di colore ambraceo, di forte potere rifrattivo e di odore fetido.

Solfidrato di stannotrietile, $Sn(C^2H^5)^3HS$. — Per ottenerlo si satura di acido solfidrico una soluzione d'idrato nell'alcole assoluto. Evaporando il composto si depone in aghi scoloriti aventi l'odore del mercaptano.

Solfocianato di stannotrietile,

$$Sn(C^2H^5)^3,(CAzS).$$

Si scalda in bagno maria una soluzione alcolica d'ioduro con solfocianato di argento in eccedenza; si feltra, ed evaporando se ne ha una massa vischiosa,

Digitized by Google

lievemente ambracea, la quale gradatamente si concreta in prismi incolori e trasparenti. Quando si fonde al calore, nel raffreddare ripiglia lo stato cristallino. È solubile nell'alcole e nell'etere e possiede le proprietà generiche dei solfocianati.

Sali ossigenati dello stannotrietile. — Per ottenerli si fanno reagire l'idrato, l'ossido ed il carbonato di stannotrietile cogli acidi in soluzione acquosa, ovvero l'ioduro coi sali di argento. Sono solubili facilmente nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, e tendono a cristallizzare.

Solfato di stannotrietile, $[Sn(C^2H^5)^3]^2SO^4$. — Si separa dalla soluzione alcolica in prismi quasi trasparenti, splendidi, colle sommità piramidali di sei faccie. È molto più solubile nell'acqua fredda che nella calda, di modo che una soluzione satura a freddo si rappiglia in massa quando è scaldata. Si scioglie con agevolezza nell'alcole.

Scioglie l'ossido di stannotrietile, e produce dei cristalli incolori, poco solubili nell'acqua e che corrispondono alla formola

$$Sn^3(C^2H^5)^9SO^5 = [Sn(C^2H^5)^3]^2SO^4,[Sn(C^2H^5)^3]^2O.$$

Nitrato di stannotrietile, $Sn(C^2H^5)^3Az^2O^3$. — Si prepara mescolando una soluzione eterea d'idrato con acido nitrico, ed aggiungendo dell'etere, con che il liquido si divide in due strati, il superiore dei quali, cioè l'etereo, contiene il nitrato formatosi, che abbandona per evaporazione coll'aspetto di una massa sciloppo sa. Freddandosi rimane come una vernice trasparente. È solubile con facilità nell'alcole e nell'etere, e si accende scaldandolo, con fiamma debole e senza scoppio.

Fosfato di stannotrietile, $H^2,Sn(C^2H^5)^3,PhO^4$. — Si fa agire l'acido fosforico diluito sul carbonato finchè succede effervescenza. Si depone in polvere bianca, solubile nell'alcole molto diluito, da cui cristallizza per evaporazione in ciuffi di aghetti trasparenti e lucidi. È discretamente solubile nell'acqua calda, molto nell'alcole diluito, a mala pena nell'etere. Le soluzioni danno reazione acida.

Arseniato di stannotrietile, $H^2,Sn(C^2H^5)^3,AsO^4$. — Massa cristallina bianca, solubile nell'alcole, d'onde cristallizza in aghetti lucidi, uniti a ciuffi.

Iodato e bromato di stannotrietile. — Sono in piccoli cristalli che si formano insieme coll'ioduro ed il bromuro, facendo agire l'iodio od il bromo sull'idrato di stannotrietile. Scaldandoli detuonano leggermente.

Carbonato di stannotrietile, $[Sn(C^2H^5)^3]^2CO^3$. — L'idrato in soluzione alcolica, messo a svaporare all'aria, assorbe l'acido carbonico e dà origine al carbonato, il quale si può ottenere per doppia scomposizione tra la soluzione alcolica del solfato e il carbonato di ammoniaca o di soda. Si depone in polvere cristallina, bianca e lucida.

Cianato di stannotrietile, $Sn(C^2H^5)^3(CAzO)$. — Si prepara con cianato secco di argento aggiunto ad una soluzione alcolica di cianuro di stannotrietile, finchè il liquido si conserva di colore gialliccio. Si feltra, si lascia svaporare, ed il nuovo sale si depone in ciuffi di sottili prismetti, di splendore setaceo. Altri lo preparano col cianato d'argento e l'ioduro in soluzione eterea, entro cannelli chiusi, al calore.

Discretamente si scioglie nell'alcole e nell'etere; svolge anidride carbonica trattandolo cogli acidi, ed ammoniaca, colla potassa; esposto all'aria umida si converte in carbonato.

Quando si fa gorgogliare gas ammoniaco nella soluzione alcolica del cianato, indi si lascia svaporare, ne rimane una materia che si scioglie parzialmente nell'alcole; da questa soluzione se ne ha una sostanza che è la *stannotrietilurea* $Az^2H^3[Sn(C^2H^5)^3]CO$, la quale corrisponde all'urea Az^2H^4CO, in cui un atomo d'idrogeno sta surrogato da una molecola di stannotrietile.

È in prismi scoloriti. In soluzione alcolica trattato coll'acido ossalico depone de' cristalli prismatici e trasparenti, forse di ossalato.

Acetato di stannotrietile, $SnC^2H^5)^3(C^2H^3O^2)$. — Si ottiene sciogliendo l'ossido nell'acido acetico. Lievemente si scioglie nell'acqua, facilmente nell'alcole, d'onde si separa per evaporazione spontanea in ciuffi di aghetti bianchi e setacei. Si fonde a blando calore, si sublima in fiocchi nivei a temperatura più elevata, e bolle indecomposto a 230°.

Formiato di stannotrietile, $Sn(C^2H^5)^3(CHO^2)$. — Prismi delicati, di aspetto setaceo dopo la disseccazione. È fusibile tra 50 e 60° e può essere sublimato per intero. Si scioglie con facilità nell'alcole concentrato.

Butirrato di stannotrietile, $Sn(C^2H^5)^3(C^4H^7O^2)$. — Aghetti setacei, sublimabili senza decomposizione, poco solubili nell'acqua fredda, meglio nell'alcole, specialmente a caldo.

Caprilato, caproato e valerianato. — Sono somiglianti all'acetato ed al butirrato.

Benzoato di stannotrietile, $Sn(C^2H^5)^3(C^7H^5O^2)$. — Si ottiene per doppia decomposizione dall'ioduro. È in lunghi prismi trasparenti, molto lucidi, fusibili ad 80° e sublimabili senza decomposizione ad alta temperatura. Lievemente solubile nell'acqua, facilmente nell'alcole, quand'anche sia diluito.

Ossalato di stannotrietile, $[Sn(C^2H^5)^3]^2C^2O^4$. — Versando una soluzione di acido ossalico nell'alcole diluito sopra l'idrato di stannotrietile in eccedenza, si forma l'ossalato, che si depone per evaporazione in prismi scoloriti e setacei, poco solubili nell'acqua fredda, assai meglio nella calda, nell'alcole e nell'etere. È inodoro a temperatura ordinaria, ma scaldato a 100° si scompone svolgendo l'odore dello stannotrietile.

Tartrati di stannotrietile. — Il *tartrato neutro*,

Digitized by Google

$[Sn(C^2H^5)^3]^2(C^4H^4O^6)$, si ottiene col carbonato in eccedenza e l'acido tartrico in soluzione. Si fa sciogliere la posatura cristallina nell'alcole diluito, e ponendo a svaporare si ha in cubi che sono fusibili al calore e decomponibili a maggiore temperatura.

Il *tartrato acido*, $Sn(C^2H^5)^3(C^4H^5O^6)+H^2O$, sussiste nell'acqua madre del sale neutro, che si fa svaporare per averlo cristallizzato; si lava con un poco di acqua fredda per togliere l'eccedenza dell'acido tartarico, si ridiscioglie nell'alcole diluito, e si mette a svaporare, d'onde il tartrato acido cristallizza in cristalli rombici, ben definiti, lucidi, discretamente solubili nell'acqua, e facilmente nell'alcole assoluto.

Stannotetretile, $Sn(C^2H^5)^4$. — Fu detto anche *tetretiluro di stagno*, *etile stannico*, e primamente *stannodietile*. È ingenerato, come notammo in addietro (pag. 948), dalla distillazione del prodotto grezzo tra una lega di stagno ricca di sodio sull'ioduro di etile, e si forma eziandio tra lo zincoetile e l'ioduro di stannodietile, od anche l'ioduro di stannotrietile:

1° $Zn(C^2H^5)^2+Sn(C^2H^5)^2I^2=ZnI^2+Sn(C^2H^5)^4$;

2° $Zn(C^2H^5)^2+2Sn(C^2H^5)^3I=ZnI^2+2[Sn(C^2H^5)]$.

Per prepararlo si aggiunge a poco a poco dell'ioduro di stannodietile cristallizzato ad una soluzione eterea di zincoetile; i cristalli si disciolgono con innalzamento di temperatura, per cui bisogna mantenere raffreddato. Se ne ha un liquido sciloppose, che deve contenere dell'ioduro di zinco eccedente; si distilla; il termometro va crescendo da 70 a 180°; si raccoglie ciò che passa tra 180 a 200°, e nella storta rimane dell'ioduro di zinco con tenue quantità di zincoetile. Lo stillato contiene un poco di zincoetile che si scompone con acqua e con aggiunta di acido acetico; si separa lo strato acquoso soprastante da una materia oleosa e pesante che è al fondo; questa si secca sul cloruro di calcio, si rettifica, ed è lo stannotetretile.

Liquido scolorito e trasparente, del peso specifico di 1,187 a 23° (Frankland); di 1,192 (Buckton); si concreta a —13° e bolle indecomposto a 181°. La densità del suo vapore fu trovata =8,021 rispetto all'aria; =115,8 rispetto all'idrogeno: il calcolo darebbe 8,108; 117,0. Possiede odore etereo debole, e sapore non isgradevole, ma un po' metallico. È infiammabilissimo, ardendo di vampa orlata di azzurro scuro, e con fumi di ossido di stagno. Nell'ossigeno arde di luce abbagliante.

È insolubile nell'acqua, solubile nell'etere.

Non è intaccato dal sodio, neppure coll'ebollizione. L'iodio vi si discioglie in bruno, ma il colore svanisce col tempo. Quando se ne aggiunge di mano in mano fino a che succede scoloramento, e non si applica il calore, indi si distilla, passa dapprima dell'ioduro di etile, indi dell'ioduro di stannotrietile (Buckton e Frankland):

$$I^2 + Sn(C^2H^5)^4 = C^2H^5I + Sn(C^2H^5)^3I.$$

Se poi all'azione dell'iodio coopera un blando scaldamento, l'iodio sottrae 2 atomi di etile, come si vede dall'equazione:

$$I^4 + Sn(C^2H^5)^4 = 2C^2H^5I + Sn(C^2H^5)^2I^2.$$

In fine, operando in cannello chiuso, a temperatura più elevata, e con eccesso d'iodio, ne rimangono ioduro di etile e ioduro di stagno.

Il bromo agisce in maniera somigliante.

Lo stannotetretile non iscompone l'acqua, e neppure reagisce coll'acido cloridrico concentrato e freddo, col quale tuttavolta si scinde in idruro di etile ed in cloruro di stannotrietile, scaldando tra 80 e 90° sopra il mercurio:

$$Sn(C^2H^5)^4 + HCl = C^2H^6 + Sn(C^2H^5)^3Cl.$$

Portando la temperatura a 100° e con eccedenza di acido cloridrico la reazione procede più rapida, ed in allora se ne ritrae del cloruro di stannodietile $Sn(C^2H^5)^2Cl^2$.

Cogli altri acidi concentrati avviene il somigliante.

Misto col tetracloruro di stagno reagisce con isprigionamento di calore, e s'ingenera del cloruro di stannotrietile e del cloruro di stannodietile, che rimangono inalterati purchè si mantenga moderata la temperatura.

Col tetracloruro di titanio si producono

Ti^2Cl^8, C^2H^5Cl e $Sn(C^2H^5)^3Cl$.

Scioglie il cloruro e l'ioduro di mercurosoetile, e lo abbandona per distillazione.

Stannometiletrietile, $Sn(C^2H^5)^3(C^2H^3)$. — È lo stannotetraetile, in cui 1 atomo di etile è surrogato da uno di metile, e piglia nascimento tra lo zincometile e l'ioduro di stannotrietile, e trattando lo stillato con acqua acidulata, poi lavandolo e seccandolo:

$$Zn\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + 2\left[Sn\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^3\\I\end{matrix}\right.\right] = ZnI^2 + 2\left[Sn\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^3\\(C^2H^3)\end{matrix}\right.\right].$$

Liquido oleoso, pesante, incoloro, di lieve odore etereo, col punto di bollitura tra 162 e 163°, decomponibile dall'iodio in ioduro di metile e di stannotrietile.

Stannodietile-dimetile, $Sn(C^2H^5)^2(CH^3)^2$. — S aggiunge a poco a poco dello stannodietile ad una soluzione eterea d'ioduro di metile, lasciando questo in eccedenza e procedendo come si dirà per lo stanno-

Digitized by Google

etile-trimetile. Si può anche porre a reagire lo stannodimetile collo zincoetile; in ambedue i casi si ottiene lo stesso prodotto.

Liquido limpido, scolorito, di debole odore etereo e di sapore metallico. Ha il peso specifico di 1,232 a 19°, o di 1,26 stando a Morgunoff. Non si concreta a —13°; bolle fra 144 e 146°, od a 175° secondo afferma il detto chimico. La densità del suo vapore, presa a 199°, fu trovata =6,838° relativamente all'aria; =98,7 rispetto all'idrogeno: il calcolo condurrebbe a 7,138 ed a 103. È accensibile facilmente; il cloro, il bromo e l'iodio gli tolgono una molecola di metile.

L'iodio vi si scioglie in rosso-carmino; vi si estingue lentamente a freddo, e prestamente a caldo. Aggiungendogli iodio in copia, togliendone l'eccedenza col mercurio, e distillando passa dapprima dell'ioduro di metile, indi cresce il punto di bollitura fino a 207° e passa poca materia; rimane un liquido oleoso, di odore pungentissimo, di colore paglierino, del peso specifico di 2,033 à 15° e che possiede la composizione $Sn(C^2H^5)^2I$. — Resta liquido a —13°; bolle a 208° e si decompone a 230°, per cui non si potè determinarne la densità del vapore. Non se ne conosce abbastanza chiaramente la natura; Frankland lo suppose un misto od una combinazione di stannodietile e di ioduro dello stesso:

$$2Sn(C^2H^5)^2I = Sn(C^2H^5)^2 + Sn(C^2H^5)^2I^2.$$

Strecker dimostrò che non è identico coll'ioduro di metilene-stannetile di Loewig.

Stannotrimetile-etile, $Sn(C^2H^5)(CH^3)^3$. — Si prepara aggiungendo a poco a poco dell'ioduro di stannotrimetile allo zincoetile, ed operando in recipiente che deve essere mantenuto freddo nell'acqua, e tenendo in eccedenza lo zincoetile. Si distilla, si mesce lo stillato con acqua contenente un poco di acido acetico, e il prodotto si depone in forma di un olio pesante, che si lava con acqua e si secca sul cloruro di calcio e si rettifica.

Liquido incoloro, di odore etereo e pungente, del peso specifico di 1,243, col punto di bollitura fra 123 e 128°. La densità del suo vapore, presa a 200°, fu trovata =6,715 rispetto all'aria e 97 rispetto all'idrogeno. Il calcolo conduce a 6,65. L'iodio lo sdoppia in ioduro di etile e ioduro di stannotrimetile.

Stannotrietile-fenile, $Sn(C^2H^5)^3C^6H^5$. — Ladenburg trattò col sodio una mescolanza di bromobenzina e d'ioduro di stannotrietile unitamente con etere, e se ne separò, dopo alcuni giorni, a freddo, del bromuro e dell'ioduro di sodio, mentre la soluzione eterea fornì per l'evaporazione al bagno maria un liquido che era lo stannotrietile-fenile quasi puro.

È un liquido incoloro, molto rifrangente, di odore suo proprio non isgradevole, e che esala vapori ossidabili all'aria. Bolle a 254° senza patire alterazione. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole assoluto e nell'etere. La sua densità =6,2639 a 0°. Arde di fiamma fuliginosa, riduce il nitrato d'argento, reagisce vivamente a caldo coll'acido nitrico, colorandosi dapprima in rosso.

Assorbe l'iodio colorandosi; e qualora la combinazione si faccia molecola per molecola, se ne ritrae un prodotto che distilla fra 180 e 200°, contenente ioduro di stannotrietile e benzina iodata, di separazione difficilissima: non vi si riscontra ioduro di etile.

Reagisce con isviluppo di calore in contatto del cloruro stannico, onde si devono mescolare i due corpi a goccia a goccia. Facendo bollire e lasciando raffreddare il prodotto, si solidifica, e consta di cloruro di stannodietile e di cloruro di *stanno-etil-fenile*: $Sn(C^2H^5)(C^6H^5)Cl^2$.

Cloruro di stannetile-fenile. — Si può separare dall'altro composto che l'accompagna, distillando in corrente d'idrogeno, o piuttosto trattando il misto con una scarsa quantità di acido cloridrico, insufficiente per discioglierlo. Il cloruro di stannetile-fenile rimane colla forma di una materia oleosa, che cristallizza nel raffreddare. Fatto ricristallizzare nell'etere, e seccato nel vuoto, è fusibile a 45°. L'ammoniaca lo converte in un ossido insolubile nell'alcole, nell'acqua e nell'etere, e che si combina cogli acidi, formando dei sali.

Zincoetile. — Lo zinco diatomico piglia due molecole di etile, colle quali combinandosi dà nascimento allo zincoetile. Non si conosce che un solo composto tra i due radicali, e perciò non essendovene altri in cui la valenza dello zinco rimanga insoddisfatta, ne viene che quello che è noto, essendo saturo, non si combina direttamente nè col cloro, nè coll'ossigeno, nè con altri elementi; essendochè può benissimo ricevere altri radicali per sostituzione, non mai per unione immediata. Noi qui ne traccieremo in breve la storia, dicendo poscia delle sue principali proprietà.

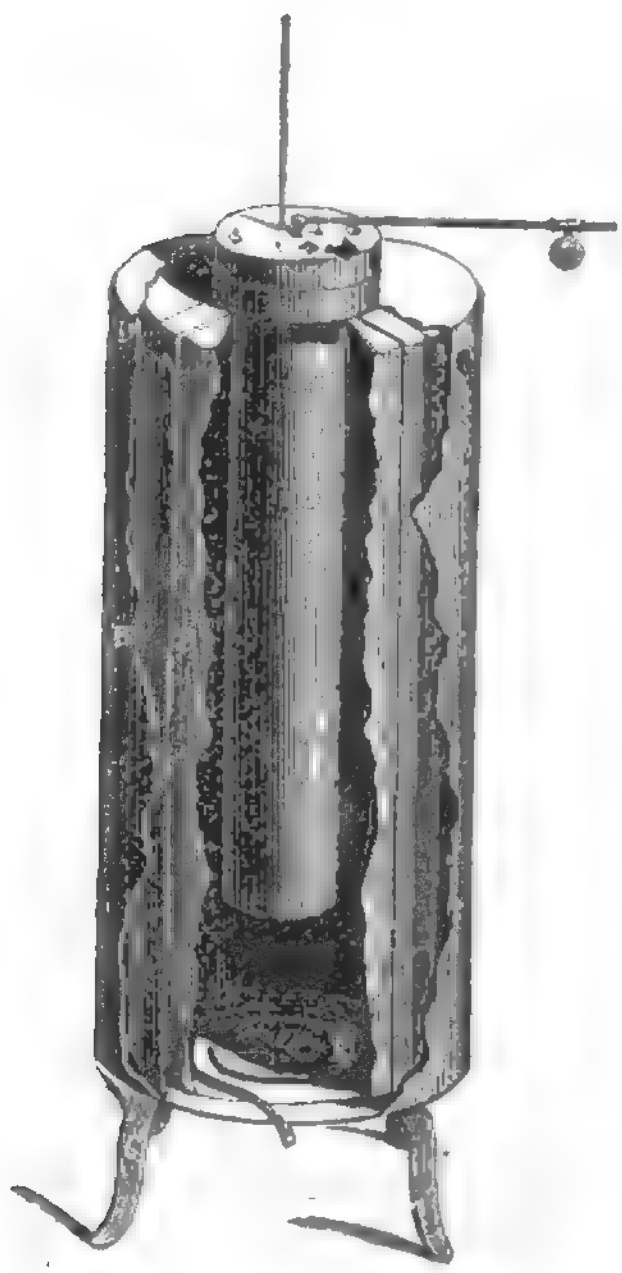
Frankland lo scoperse nel 1849 e lo ottenne tra il metallo in granaglia e l'ioduro di etile, operando entro cannelli di vetro robusti, chiusi a lampada, scaldati in bagno d'olio od in bagno d'aria; ma così procedendo non se ne ritraggono che tenui quantità. In appresso modificò il modo di preparazione, e si valse di un apparecchio robusto di rame, quale è rappresentato dalla presente figura 238, e di cui può leggersi la descrizione nel vol. III di quest'Opera a pag. 13. Tale modificazione tuttavolta non si volgeva circa ad un mutamento degli ingredienti, e rifletteva solo la convenienza di adoperare un digestore di certa capacità, acciò il prodotto risultasse in copia maggiore.

Pebal posteriormente procacciò una mescolanza di volumi eguali di etere e d'ioduro di etile, disidratati col mezzo dell'anidride solforica, e la scaldò

Digitized by Google

entro storta piena di anidride carbonica, insieme con zinco metallico, dapprima digerito con acido solforico e seccato fortemente. L'acido toglie una certa passività allo zinco, per cui talvolta rimane inattivo. Quando è laminato è sempre inattivo, posto anche che sia stato trattato coll'acido.

Fig. 238.



Rieth e Beilstein nel 1862 pubblicarono un nuovo processo, che ora fu adottato dai chimici, come quello che risponde meglio, sostituendo una lega di zinco e sodio allo zinco solo, ed operando come stiamo per dire.

Si scaldano 4 p. di zinco in crogiuolo di ghisa finchè il metallo cominci forte a vaporizzare, e in allora vi si getta in due o tre volte 1 p. di sodio. Succede vivissima reazione, si mesce con bacchetta di ferro e si toglie il crogiuolo dal fuoco. Si lascia raffreddare alquanto all'aria, si versa la lega, liquida ancora, in crogiuolo di terra, collocato in altro crogiuolo, con intervallo di sabbia fra i due, e si attende che sia raffreddato. Si rompe il crogiuolo interno, se ne estrae il regolo metallico, cui aderisce uno strato di sodio alla superficie, che si toglie con coltello. Si secca con carta bibula, si polverizza finamente (1) e se ne introduce 1 p. in pallone con 1 $^1/_2$ p. d'ioduro d'etile; dall'un lato il pallone si fa comunicare con un refrigerante a reflusso, il cui estremo superiore è congiunto con un cannello di 5 cent. di lunghezza ch'entra in altro tubo più largo; dall'altro riceve una corrente di anidride carbonica che deve essere seccata accuratamente. Scacciata l'aria interna dall'apparecchio, si chiude il cannello d'onde entra il gas, si versa nel secondo tubo esterno una colonna di mercurio alta 5 cent., e il pallone si scalda fra 60 e 70° al bagno maria. Si svolge del gas, e qualora lo svolgimento fosse troppo vivace, si toglie il bagno maria. A capo di due ore la reazione è a termine per 100 gr. d'ioduro; in allora si piega a declivio il refrigerante e si distilla in bagno d'olio, ricevendo il prodotto in recipiente pieno di anidride carbonica. Se occorre, si rettifica. La quantità raccoltane è poco meno della presupposta, sebbene si svolgano, durante la reazione, de' gas infiammabili. S'avverta che lo zincoetile intacca i budelli di gomma elastica, per cui si spalmano di sego e si coprono da un punto all'altro.

Champmann si valse dello stesso processo, tranne che trovò opportuno di aggiungere un poco di zincoetile, già ottenuto altra volta, per provocare la reazione.

Alexeyeff e Beilstein proposero anche una mescolanza di 100 gr. d'ioduro d'etile con 7 a 8 gr. di zincuro di sodio, e 70 ad 80 gr. di ritagli di zinco.

Frattanto il metodo di Beilstein e Rieth fu similmente semplicato da Wurtz, seguendo la modificazione di Alexeyeff e dello stesso Beilstein. Si comincia dallo suscitare la reazione colla lega di zinco e sodio, a cui per continuarla si unisce una proporzione notevole di zinco solo; si sopprime la corrente dell'acido carbonico durante la distillazione, dacchè il poco ossigeno assorbito dalle prime porzioni dello zincoetile non è surrogato in modo apprezzabile dall'aria.

Wichelhaus fece agire la polvere di zinco, ottenuta dallo stacciamento della limatura dello stesso metallo, sull'ioduro di etile, senza valersi di una lega di sodio. L'operazione si eseguisce in bagno maria, entro apparecchio munito di refrigerante ascendente e di un tubo contenente mercurio affine di accrescere la pressione: a capo di due a tre ore la reazione è a termine e si può distillare. Si ritrae da 80 a 90 per 100 di zincoetile, per 100 della quantità che teoricamente si dovrebbe conseguire.

Altre due maniere per preparare lo zincoetile meritano di essere descritte, perchè generiche e valevoli per l'ottenimento di altri composti somiglianti. Una di esse fu immaginata da Frankland e

(1) La lega non polverizzata può conservarsi in vaso ben tappato.

Digitized by Google

Duppa e consiste nel porre in reazione lo zinco col mercurioetile:

$$Hg(C^2H^5)^2 + Zn = Zn(C^2H^5)^2 + Hg.$$

È adunque una semplice sostituzione di metallo a metallo. Si prende a quest'effetto una storta non tubulata, che si empie di zinco granulato sottile, e vi si sopraversa del mercurio-etile in proporzione tale che lo zinco ne rimanga imbevuto solo per metà. Si affila la storta nel collo col mezzo della lampada, si scalda in bagno maria per iscacciarne l'aria interna e si chiude l'affilatura col dardo ferruminatorio. Si scalda poi la storta in bagno maria per trentasei ore, aprendo la punta per due o tre volte, e facendone uscire una gocciola di liquido sopra un vetro da orologio per esaminare se la scomposizione sia totale e contenga ancora dei prodotti mercurici. Compiuta che sia, si distillerà.

L'altra maniera, pubblicata dal Wanklyn nel 1866, fu desunta dalla proprietà che hanno i composti organico-metallici, contenenti un metallo alcalino, d'essere intaccati dal mercurio o dalle amalgame, con formazione di un'amalgama del metallo alcalino. Il sodioetile, per esempio, coll'amalgama di zinco può fornire amalgama di sodio e zincoetile. Nondimeno è da considerare che non sarebbe conveniente giovarsi di questo metodo, dacchè il sodioetile suole essere preparato collo zincoetile. Può valere per altre combinazioni metallo-etiliche.

Liquido incoloro e trasparente, mobile, di forte potere rifrangente e di odore acuto speciale aggradevole. Il suo peso specifico è di 1,189 a 18°. Non si concreta a —22°; bolle a 118°, distillando senza scomposizione. La densità del suo vapore fu trovata = 4,259 rispetto all'aria; = 64,48 rispetto all'idrogeno; il calcolo darebbe 4,251 e 61,36. Fumeggia in contatto dell'aria, indi si accende e arde di bella fiamma orlata di verde, spandendo fumi bianchi di ossido di zinco. Collocando contro la fiamma un corpo freddo, si copre di macchie nere orlate di bianco. È decomposto dall'acqua rapidamente, con formazione di ossido di zinco e d'idruro d'etile: $Zn(C^2H^5)^2 + H^2O = ZnO + 2C^2H^6$.

Stemperandone nell'etere qualche goccia affine di impedirne l'infiammazione, e versando il liquido in campanella piena d'aria e sul mercurio, l'ossigeno è assorbito rapidamente ingenerandone etilato od alcolato di zinco $Zn(C^2H^6O)^2$ con tenui quantità di acetato e idrato di zinco.

L'*alcolato di zinco* è una massa bianca, che l'acqua sdoppia in idrato di zinco ed in alcole:

$$Zn(C^2H^6O)^2 + 2H^2O = ZnH^2O^2 + 2C^2H^6O.$$

I fiori di solfo reagiscono collo zincoetile a blando calore, producendo dell'etilosolfuro di zinco e del solfuro d'etile.

L'iodio reagisce gagliardamente e ne nascono ioduro di zinco e ioduro di etile. Il bromo opera in modo somigliante. Il cloro lo infiamma; se ne forma del cloruro di zinco, dell'acido cloridrico, e si depone carbone.

Gli acidi diluiti lo scompongono; lo zinco rimane salificato e l'etile si combina coll'idrogeno in istato d'idruro di zinco.

Il protocloruro di fosforo produce con esso della *trietilfosfina;* il cloruro d'arsenico, della *trietilarsina;* il cloruro di silicio, del *silicioetile.* I cloruri metallici si comportano in maniera somigliante: dal cloruro di piombo e dallo zinco-etile si ha il *piombo-etile;* dal cloruro di mercurosetile il *mercurioetile;* dall'ioduro di tristannetile il *tetrastannetile.*

Dallo zincoetile si trae partito per fissare dell'etile sulle molecole organiche bromate e clorate, poichè il metallo s'impadronisce del cloro o del bromo, e l'etile sostituisce l'elemento sottratto: insomma è una doppia scomposizione.

Ad esempio, tra lo zincoetile ed il cloruro di acetile si ha l'acetile-etile:

$$Zn(C^2H^5)^2 + 2(C^2H^3O,Cl) = ZnCl^2 + 2(C^2H^5,C^2H^3O);$$

con esso e il metilcloracetolo $C(C^2H^3)Cl^2$ si ha l'idrocarburo:

$$Zn(C^2H^5)^2 + C(C^2H^3)Cl^2 = ZnCl^2 + C(CH^3)^2(C^2H^5)^2;$$

da esso pure e dal clorobenzolo si ha il toluene dietile $C^6H^5,CH(C^2H^5)^2$:

$$Zn(C^2H^5)^2 + C^6H^5,CHCl^2 = ZnCl^2 + C^6H^5,CH(C^2H^5)^2.$$

In tali reazioni però pigliano nascimento de' prodotti secondarii.

Facendolo reagire col nitrito di amile (non da soli, perchè la reazione riuscirebbe troppo viva, ma con un poco di etere) si hanno dei prodotti che variano secondo la proporzione dell'etere. Se l'etere è poco, la reazione succede come dall'equazione:

$$3Zn(C^2H^5)^2 + 2\Big[\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}O\\OC^5H^{11}\end{matrix}\right.}_{\text{nitrito di amile}}\Big] = 2ZnO + \underbrace{Zn(OC^5H^{11})^2}_{\text{amilato di zinco}} + \underbrace{2[Az(C^2H^5)^3]}_{\text{trietilammina.}}$$

Digitized by Google

Se aggiungesi etere in copia e nitrito di amile in abbondanza, si svolge biossido d'azoto e si forma una massa della sodezza del miele, la quale trattata con acqua si risolve in idruro d'etile, alcole amilico ed alcole comune.

Qualora poi lo zincoetile fosse in eccedenza, non si svilupperebbe più del biossido di azoto, perchè questo rimane assorbito dallo zincoetile e ingenera il composto:

$$Zn(C^2H^5)^2Az^2O^2 = Zn\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5,Az^2O^2.\end{cases}$$

Col cloroformio la reazione è gagliarda e dà origine ad amilene e forse idruro d'etile, con un poco di etilene e di propilene; col bromoformio la reazione è pure gagliarda, e ne nascono propilene e bromuro di etile.

Col cloroiodoformio, aggiunto a goccie sullo zincoetile, si hanno cloruro e ioduro di zinco, etilene, dietile (idruro di butile) e idrogeno libero.

Col bicloruro di carbonio nulla succede; col tricloruro avviene riduzione in bicloruro di carbonio e formazione di cloruro di etile e cloruro di zinco.

Col tetracloruro di carbonio opera con violenza e ingenera cloruro etilico, etilene e propilene:

$$\underbrace{2CCl^4}_{\text{tetracloruro di carbonio}} + 3[Zn(C^2H^5)^2] = \underbrace{2C^2H^5Cl}_{\text{cloruro di etile}} + \underbrace{2C^2H^4}_{\text{etilene}} + \underbrace{2C^3H^6}_{\text{propilene.}} + 3ZnCl^2$$

Col cloruro di cianogeno gasoso se ne ha un liquido che bolle a 98°, e non è che l'etere cianidrico comune (Gal).

Col solfito di cloruro di carbonio $(C^2Cl^3)(S^2O^4)Cl$ il cloro fa scambio collo zinco, e si forma dapprima un composto che Ilse denominò triclorometilsolfito di zinco $(C^2Cl^3)(S^2O^2)O,ZnO$; il quale poi a sua volta agendo sopra altro zincoetile, produce l'*amilendisolfinato di zinco*, d'onde l'*acido amilendisolfinico*

$$C^2\begin{cases}C^4H^5(S^2O^2)OH\\C^4H^5(S^2O^2)OH.\end{cases}$$

Nel tempo medesimo s'ingenera percloruro di carbonio, che reagisce con altro zincoetile e produce etilene, propilene, cloruro di etile e cloruro di zinco.

Coll'acetale biclorato lo zincoetile non dà reazione a freddo; scaldando a 140° si svolgono dei gas e se ne ottengono dell'etere misto con cloruro e con ossido di zinco. I gas sviluppati paiono etilene e propilene (Paternò).

Col nitrato amilico in atmosfera di anidride carbonica non appare reazione; ma se l'aria sia introdotta per un istante se ne ha un forte scoppio, il quale è violentissimo scaldando a 40°. Diluendo con etere le cose procedono più quiete, ed a 110° avviene la scomposizione per intero.

Coll'aldeide, scaldando più ore blandamente, se ne ha un prodotto che corrisponde per la composizione all'acetale; col valerale e l'enantole sembra che agisca sottraendo gli elementi dell'acqua; coll'essenza di mandorle amare la reazione è forte; coll'acetone, e scaldando, si forma una sostanza oleosa, possedente le proprietà e la composizione del forone $C^9H^{14}O$.

Col solfuro di carbonio si combina dando nascimento alla combinazione $ZnS^2C^5H^{10}$, la quale per distillazione secca, o per influenza dell'acido cloridrico fornisce un isomero od un prodotto identico al solfuro di amilene $C^5H^{10}S$.

Potassioetile. — Il potassioetile fu ottenuto in combinazione cristallizzata collo zincoetile da Wanklyn. La reazione tra il potassio e lo zincoetile è violenta, tanto che avvengono scoppii, spesse volte, nell'operare. Per le proprietà somiglia al sodio-etile.

Anche il litio, rispetto allo zincoetile, si comporta come il potassio.

Sodioetile. NaC^2H^5. — Quando si tenta di ottenerlo col sodio e l'ioduro d'etile non vi si riesce, perchè, come ebbe a notare Frankland, il sodioetile non appena formato reagisce coll'ioduro di etile e ne svolge del gas etilene e dell'idruro di etile ed ingenera dell'ioduro di sodio; prodotti i quali pigliano nascimento scaldando fra 100 e 130°. Tenendo la temperatura più bassa piglia origine una combinazione azzurra che non fu esaminata.

Per prepararlo fa d'uopo che si tratti lo zinco-etile col sodio, operando entro cannelli previamente empiti di gas illuminante, indi chiusi a lampada, e tenuti nell'acqua fredda per varii giorni: il sodio si discioglie lentamente e si depone zinco metallico. Scorsi alcuni giorni, lo zincoetile eccedente contiene disciolto un composto di sodioetile collo zincoetile, il quale si separa per raffreddamento in belle tavole romboidali. Scaldando la soluzione in apparecchio distillatorio, con corrente d'idrogeno, lo zincoetile distilla e rimane un residuo cristallino, fusibile a 27°, che sprigiona lo zincoetile quando si ripiglia con acqua, ed in quantità corrispondente alla formola $Zn(C^2H^5)^2,NaC^2H^5$.

È un composto ossidabilissimo, infiammabile all'aria e da cui non si ottenne libero il sodioetile. Al calore lascia un residuo di sodio e zinco, senza carbone. Assorbe l'acido carbonico ingenerando del propionato di soda:

$$\underbrace{NaC^2H^5}_{\text{sodioetile}} + CO^2 = \underbrace{C^3H^5NaO^2}_{\text{propionato di soda.}}$$

Assorbe pure il cianogeno e se ne ha una soluzione bruna. Reagisce eziandio coll'ossido di carbonio, ma non fu esaminato il prodotto.

Si scompone coll'amalgama di zinco, con forma-

Digitized by Google

zione di amalgama di sodio e di zincoetile; si scompone eziandio col mercurio unito al rame, all'argento, al ferro, senza che piglino nascimento i composti etilici di questi metalli.

Titanio-etile. — Si tentò di prepararlo coi sali di titano e lo zincoetile o lo stannodietile, ed anche col titano sull'ioduro d'etile, ma senza risultato. Nel secondo caso s'ingenera ioduro di titano, che rimane combinato coll'etere in composto cristallizzato.

Vanadio-etile. — Hallwachs e Schafarik ne sperimentarono la preparazione col vanadio e l'ioduro di etile, entro cannelli chiusi, a 180°. Se ne formò un liquido, di colore rosso cupo, che non fu esaminato.

ETILE (COMBINAZIONI COLL'OSSIGENO, SOLFO, SELENIO E TELLURO) (*chim. gen.*). — *Combinazioni coll'ossigeno, ossido di etile,* $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$, sin. *Etere, Etere solforico, Etere etilico, Etere vinico*, ecc. — Valerio Cordio, nel 1540, ne fece pel primo la descrizione, e lo chiamò *oleum dulce vitrioli*. Frobenio nel 1730 lo ristudiò, chiamandolo *etere*, e poichè fu preparato in appresso coll'acido solforico e l'alcole, gli si diede il nome di *etere solforico*. Valentino Rose dimostrò che non conteneva solfo, e Fourcroy aggiunse che si può considerare come alcole al quale sia stata sottratta una certa quantità di ossigeno e d'idrogeno, supposizione che fu poi confermata dalle analisi di Saussure, Dumas e Boullay. Questi trovò che può ottenersi coll'alcole e l'acido solforico, od anche l'acido arsenico, e ne insegnò il processo di preparazione continua. Desfosses lo ritrasse dall'alcole col mezzo del fluoruro di boro; Masson col mezzo del cloruro di zinco; Kuhlmann si valse del percloruro di stagno e di altri cloruri. Malaguti e Regnault studiarono i prodotti che ne derivano per l'azione del cloro; Graham instituì importanti esperienze circa la formazione di esso dagli acidi e dai sali coll'alcole sotto maggiori pressioni. Liebig ne aveva già investigato la costituzione molecolare; ma si deve a Williamson il merito di averlo posto in chiaro colle bellissime scoperte onde dimostrò che non differisce dall'alcole se non perchè contiene una molecola di etile in cambio di uno degli atomi d'idrogeno dell'alcole stesso.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{alcole}};\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}_{\text{etile}}.$$

Reynoso, Lieben, Bauer ed altri ne illustrano sempre più chiaramente la storia.

L'ossido di etile è ingenerato in più casi:

1° Dall'azione dell'ioduro, bromuro o cloruro di etile sull'alcolato di sodio:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O + C^2H^5I = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + NaI;$$

2° Dall'azione dell'acido solforico sull'alcole, scaldando fra 140 e 150°:

$$\underbrace{SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{ac. solforico}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{alcole}} = \underbrace{SO^2\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{ac. etilsolforico.}} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O;$$

Fra l'acido etilsolforico ed un'altra molecola di alcole succede una seconda reazione, si rigenera l'acido solforico e si produce l'ossido di etile.

3° Dall'azione dell'ioduro, bromuro o cloruro di etile sull'ossido d'argento secco:

$$2C^2H^5I + Ag^2O = (C^2H^5)^2O + 2AgI.$$

Anche altri composti etilici, quali il nitrato di etile, agiscono in modo somigliante.

4° Scaldando a 200° l'alcole col bromuro o coll'ioduro di etile (Reynoso):

$$C^2H^5Br + C^2H^6O = HBr + (C^2H^5)^2O.$$

5° Scaldando fra 150 e 200° dell'ioduro o del bromuro di etile con acqua (Frankland e Reynoso). Dapprima si forma dell'alcole, il quale poi reagisce sull'eccesso dell'ioduro o del bromuro, come nella reazione precedente:

$$C^2H^5Br + H^2O = C^2H^6O + HBr.$$

6° Tenendo l'alcole a 200 o a 240° con uno degli acidi cloridrico, bromidrico o iodidrico, si forma cloruro, ioduro o bromuro di etile, che agisce coll'alcole rimanente:

$$C^2H^6O + HBr = C^2H^5Br + H^2O.$$

$$C^2H^5Br + C^2H^6O = HBr + (C^2H^5)^2O$$

7° Per simigliante reazione certi cloruri metallici, quali i percloruri di stagno, zinco, cadmio, manganese, niccolo, cobalto, quando sono distillati, o meglio scaldati in tubi chiusi, con alcole, danno nascimento a cloruro di etile che poi coll'alcole rimanente ingenerano l'ossido di etile. I cloruri di calcio e di stronzio trasformano pure l'alcole in ossido etilico a temperatura di 300° (Berthelot). Si comportano ugualmente il biioduro di mercurio ed i fluoruri di boro e di silicio.

8° Scaldando parecchi solfati con alcole a 200°, si forma dell'acido etilosolforico, che eterifica parte dell'alcole eccedente. Si citano fra i solfati di tale efficacia quelli di magnesia, di zinco, di cadmio, di allumina, di sesquiossido di cromo, di protossido di ferro e di manganese, l'allume comune, non che gli allumi di ammoniaca, di cromo, di ferro (Reynoso).

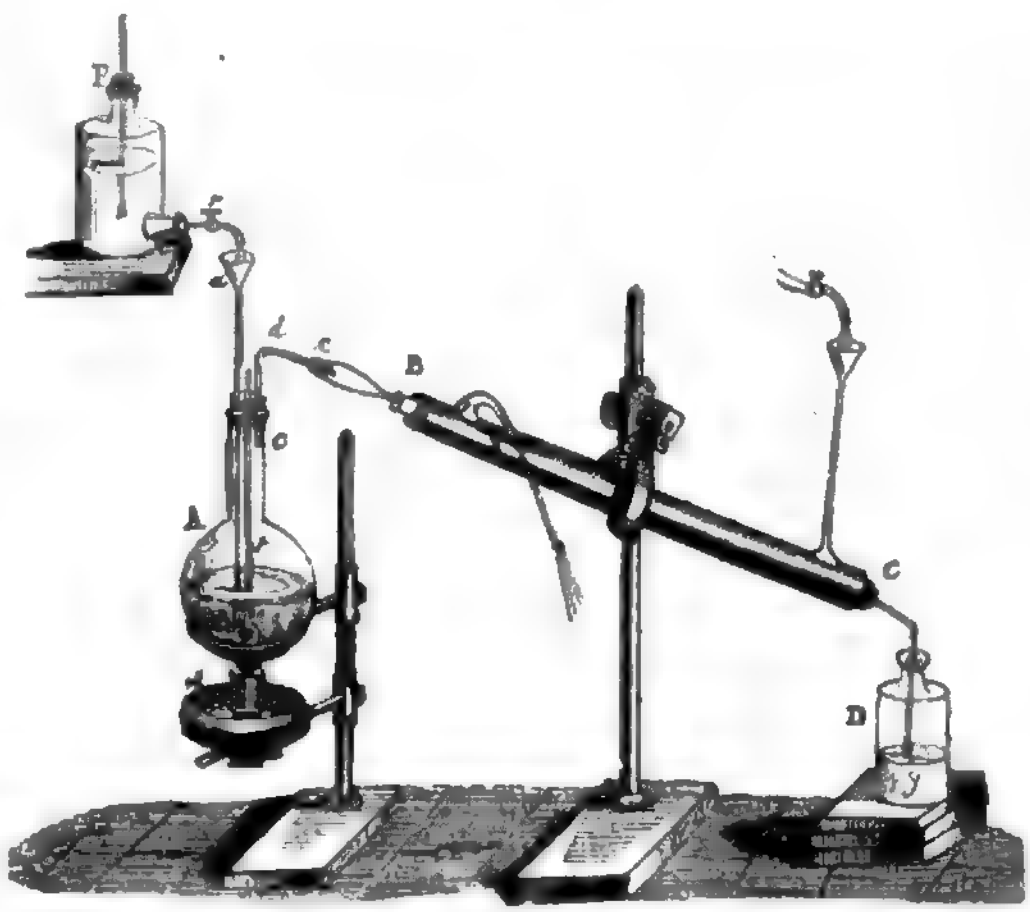
Preparazione dell'ossido di etile od etere comune. — Sebbene, come abbiamo notato, si possa riuscire all'ottenimento dell'ossido di etile per molte vie, nondimeno, qualora si tratta di prepararlo pei laboratorii, si fa uso del processo più semplice e meno costoso, che è quello di operare con una mescolanza

Digitized by Google

di alcole e di acido solforico. Qualora non si tratti di una preparazione in grande o commerciale che si dica, si dispone l'apparecchio come si vede nella figura annessa (fig. 239), d'onde si può tener dietro all'andamento della operazione.

Si pesano 10 p. di acido solforico concentrato, e gli si aggiungono 7 p. di alcole di 90° centesimali (altri indicano 9 p. di acido e 5 di alcole), facendo la mescolanza con riguardo e lasciandola raffreddare, e si versa il liquido nel pallone A. Esso porta un turacciolo con tre fori, in uno dei quali è innestato il termometro *t*, il quale col bulbo pesca nel liquido; il secondo foro è attraversato da un cannello *a b* che scende coll'estremo inferiore fino al fondo del pallone e termina in alto a forma di imbuto *a*; il terzo foro riceve il cannello ricurvo *c d e*, il cui estremo *c* è tagliato in isbieco, perchè le goccie liquide che vi si condensano ricadano più facilmente, mentre per l'altro estremo è inserito nella breve allunga *e*, la quale si congiunge col refrigerante BO. In ultimo pel cannello curvo D l'etere condensato si raccoglie nella boccia *g*.

Figura 239.



Si scalda con lampada a spirito o con becco a gas il pallone A finchè il termometro segni 140°, e si apre allora con precauzione la chiavetta *r* perchè discenda dalla boccia E una corrente continua di alcole assoluto o di alcole a 90°, purchè in questo caso la proporzione tra l'alcole in totale stia a quella dell'acido solforico della mescolanza come 35 a 9. Il livello del liquido nel pallone dev'essere mantenuto sempre alla stessa altezza, per cui si suole incollare sul pallone una striscia di carta che ne segni il punto. Osservando il termometro, se per caso la temperatura cresce al dissopra di 140°, si accresce lo zampillo dell'alcole affine di ricondurre il calore al grado voluto; se diminuisce si ritarda la discesa dell'alcole finchè il calore siasi inalzato a 140°.

Passa in allora costantemente per distillazione una mescolanza di etere e di acqua, che si condensano compiutamente nella boccia D, purchè l'acqua del refrigerante BO sia ben fredda. Per sicurezza maggiore che si disperda meno di etere, si fa tuffare l'estremo del cannello O*g* fino a qualche linea al dissotto del liquido condensato, indi si abbassa successivamente la boccia di mano in mano che lo strato dell'etere si va inalzando. Procedendo nel modo descritto, e qualora si usi l'alcole assoluto, l'operazione può continuare quasi indefinitamente, purchè la temperatura del pallone sia mantenuta a centoquaranta gradi. L'etere e l'acqua raccolti nella boccia *b* si trovano insieme nelle proporzioni precise per costituire l'alcole.

Qualora si faccia uso di alcole di 90°, si deve cessare dall'aggiungere l'alcole allorchè la proporzione di esso si ragguagli, come dicemmo, a 35 parti per 9 parti dell'acido solforico impiegato. Qualora si volesse procedere più innanzi, l'effetto verrebbe mancando, perchè l'acido facendosi sempre più idratato, perde contemporaneamente il suo potere eterificante. Inoltre è da notare che, valendosi dell'alcole acquoso, una certa quantità di alcole passa coll'etere e coll'acqua nella distillazione. Dal residuo che rimane nel pallone A coll'acido solforico può essere ricuperato col mescervi una certa quantità d'acqua e distillare. L'etere ottenuto contenendo acqua ed alcole, vuol essere purificato; e si tratta con acqua che scioglie l'alcole e si ridistilla l'etere; ovvero si sottopone immediatamente a distillazione frazionata, raccogliendo l'etere a parte che passa pel primo, traendo pure con sè una lieve quantità di alcole, da cui si libera col mezzo di lavacri acquosi, indi tenendolo in digestione con $^1/_6$ all'incirca in peso di calce o di carbonato di potassa, e rettificandolo in fine a bagno maria.

Siccome nella formazione dell'etere si svolge sempre un poco di acido solforoso, così per liberarnelo gli si aggiunge a poco per volta del perossido di manganese che trasforma l'acido solforoso in solfato di manganese e si distilla. Nel caso in cui occorra dell'etere perfettamente anidro, fa d'uopo che si tratti

29 OTT 1872

Digitized by Google

col sodio dopo che fu disidratato colla calce e si sottoponga a nuova distillazione tenendovi dentro del sodio.

L'etere si prepara in grande per gli usi industriali, pei laboratorii, per le officine farmaceutiche. Quali siano i mezzi di ottenerlo, fu esposto in ETERE (*chim. tecn. e farm.*), pag. 877; come pure fu descritto in ETERE (IMPUREZZE DELL'), pag. 887, il modo di ottenerlo chimicamente scevro di acqua.

Proprietà. — L'ossido d'etile puro è un liquido scolorito trasparente, di grande mobilità, di grande forza rifrangente, di un odore esilarante suo proprio e acuto, di sapore acre e bruciante da principio, e che poi è fresco. È perfettamente neutro alle carte reattive. Il suo peso specifico nello stato di liquido fu trovato da Gay-Lussac $=0,723$ a 12°,5; a 0° è uguale a 0°,7364; a 99°,8 $=0,6091$, per cui il suo coefficiente di dilatazione è elevatissimo. Bolle a 34°,5 sotto la pressione di 0m,770; stando a Gay-Lussac, a 35°,6. La densità del suo vapore è di 37 (2,565 quando si riferisce all'aria presa per termine di confronto); tale densità corrisponde alla formola $C^4H^{10}O$, corrispondente alla condensazione in due volumi. Raffreddato fino a — 31° si rappiglia in lamine bianche e splendenti. Possiede grande volatilità, di modo che nello svaporare produce un freddo notevolissimo.

Regnault determinò la tensione del vapore di 10 in 10 gradi, cominciando da — 2° e salendo fino a 120°. Nella tavola seguente tali tensioni sono date in millimetri di mercurio ed in atmosfere:

Temperature	Millimetri	Atmosfere
—20° . . .	67,49	
—10 . . .	113,35	
0 . . .	183,34	
+10 . . .	286,40	
20 . . .	433,26	
30 . . .	636,33	
35,6 . . .	760,00	1 Gay-Lussac
40 . . .	909,59	1,25
50 . . .	1271,12	1,68
60 . . .	1728,52	2,27
70 . . .	2307,81	3,03
80 . . .	3024,41	3,98
90 . . .	3898 05	5,13
100 . . .	4950,81	6,51
110 . . .	6208 37	8,17
120 . . .	7702,20	10,13

L'ossido d'etile e particolarmente il suo vapore è infiammabilissimo, di modo che torna indispensabile di procedere con grandi cautele quando si maneggia, stando lontano dai corpi in combustione. Il vapore essendo molto dilatabile, alle volte si estende a distanze molto grandi, formando coll'aria una mescolanza che nell'accendersi dà uno scoppio violentissimo.

L'acqua ne scioglie una nona parte all'incirca del suo peso; e la densità di tale soluzione satura è uguale a 0,893 a 12° (Ugo Schiff.); a temperatura più elevata l'acqua ne scioglie una proporzione minore.

Si mescola coll'alcole in qualsivoglia quantità, e dalla densità della mescolanza si può desumere il quantitativo dell'alcole mediante la formola d'interpolazione $D=0,729+0.000966p-0,00000222p^2$ in cui p indica la proporzione centesimale dell'alcole (Schiff).

Facendo passare una corrente di vapor d'etere entro tubo al calor rosso, si decompone ingenerando varii prodotti, fra cui etilene, ossido di carbonio, acqua, aldeide e molto acetilene, il quale pure si ingenera, come fu osservato da Berthelot, anche nella combustione incompiuta dello stesso. Quando l'etere brucia rapidamente nell'aria e nell'ossigeno, si converte per intero in acqua ed in anidride carbonica; ma se misto in vapore con aria e guidato in contatto del nero di platino, o della spugna di platino un po' calda, o di altri corpi porosi scaldati al dissotto del rovente, soggiace a combustione incompiuta, ingenerando varii prodotti di ossidazione, cioè aldeide, acido acetico, acido formico, acido carbonico, acqua e quella materia volatile di odore pungente che fu detta acido acetiloso.

Si unisce in qualsivoglia proporzione coll'alcole metilico, col cloroformio, coll'acetone, col solfuro di carbonio e con molti altri liquidi; scioglie il solfo nella proporzione di 1 di questo per 180 di esso, e il fosforo per 1 parte di questo e 37 di esso. Scioglie in abbondanza il bromo, l'iodio, il cloruro ferrico, il cloruro d'oro, il bicloruro di mercurio ed il nitrato mercurico, come pure il nitrosolfuro di ferro di Roussin.

Quanto ai corpi organici, scioglie particolarmente quelli che sono ricchi d'idrogeno, quali le materie grasse e le resine, che per contrario si sciolgono scarsamente nell'alcole. Mescolandolo coll'acido solforico svolge del calore, tanto che la temperatura si può inalzare fino a 70°; se si scalda la mescolanza a 120° non succede svolgimento di gas, e diluendo poi con acqua, non si ottiene che una lieve quantità di un liquido oleoso, e nell'acqua si riscontra dell'acido etilosolforico. Lies-Bodart e Jacquemin osservarono che il calore o l'acqua possono decomporre la combinazione formata e restituire l'etere in libertà. Quando si scalda un miscuglio di etere e di acido solforico fino a 130° comincia a bollire; a 150° sviluppa anidride solforosa; a 180° l'ebollizione è vivissima, passano olio di vino con acido solforoso, e nel residuo annerito si contengono acido isetionico ed acido etionico.

L'ossido d'etile è decomposto a caldo dall'acido nitrico con formazione di anidride carbonica, acido

Digitized by Google

acetico ed acido ossalico. È pure ossidato rapidamente dagli acidi clorico e bromico; se ne ingenera dell'acido acetico e si svolge del cloro o del bromo libero. Saturandolo di gas cloridrico e distillandolo, l'ossido d'etile si trasforma in cloruro d'etile.

L'ossido d'etile si ossida pure in contatto dell'aria: dibattendo più volte dell'etere con aria dà nascimento ad una tenue quantità di acido acetico con formazione di ozono; se vi ha potassa l'acido acetico si produce in copia maggiore. Facendo vaporare dell'etere in contatto di un filo di platino incandescente l'ossidazione succede più rapida, e il filo di platino conserva l'incandescenza pel calore sviluppato dalla combustione che succede.

Il cloro secco produce dall'ossido di etile varii derivati di sostituzione, oltre a clorale, aldeide e cloruro di etile. Se vi ha dell'acqua si forma acido acetico e qualche altro prodotto di sostituzione. Il bromo si comporta a somiglianza del cloro. La soluzione eterea di bromo si scolora a termine di alcuni giorni, e si riscontrano nel liquido acido bromidrico, bromuro di etile, bromale ed altri prodotti analoghi a quelli di cui si compone l'etere cloridrico pesante. Il cloruro di bromo ne ingenera acido cloridrico e combinazioni organiche bromate. L'iodio agisce lievemente, il cloruro d'iodio dà nascimento ad acido cloridrico con iodio che si rende libero.

Il fosforo nell'ossido di etile dà origine a parecchi acidi fosforati che non furono studiati fino ad ora.

Il potassio ed il sodio lo intaccano a poco a poco con isviluppo d'idrogeno. Blondeau avrebbe verificato che si forma il composto potassiato $C^4H^8K^2O$, il quale, distillato coll'acido solforico, fornisce un idrocarburo che bolle a 28°, e il cui vapore ha la densità =56,25 (3,9 rispetto all'aria), cui diede nome di *etene*, e che sembra un polimero dell'etilene.

Il vapore di ossido di etile condotto sulla calce sodata o potassata, al calore rosso, svolge idrogeno protocarbonato e idrogeno libero, lasciando carbonato alcalino.

L'ossido di etile assorbe il gas ammoniaco in abbondanza; scaldato in recipiente chiuso coll'ioduro di ammonio fornisce parecchi ioduri di etilammine.

Con varii cloruri metallici reagisce spogliandoli di parte del cloro, o di tutto. Riduce il sesquicloruro di ferro a protocloruro; il cloruro ramico a rameoso; il cloruro mercurico a mercuroso; il cloruro d'oro in oro metallico, purchè vi concorra la luce: in qualsivoglia di questi casi piglia nascimento dall'acido cloridrico.

Combinazioni dell'etere coi cloruri e bromuri metallici.

L'ossido di etile od etere si combina con certi cloruri e bromuri metallici, e le combinazioni sono cristallizzabili, decomponibili dall'acqua e dal calore, capaci di fare effervescenza coi carbonati alcalini. Ne descriveremo i principali.

Etere bromoalluminico. — Si ottiene trattando l'etere col bromo e con limatura di alluminio, e curando di mantenere raffreddato il recipiente. Si formano due strati, l'inferiore dei quali contiene la combinazione eterea. È volatile senza decomposizione, e si concreta in un sublimato giallo, fusibilissimo e deliquescentissimo, che è imperfettamente solubile nell'acqua. Intacca con forza il cellulosio. Ha per formola $Al^2Br^6,2C^4H^{10}O$.

Si può, procedendo come si disse, ottenere eziandio l'*etere iodoalluminico*.

Etere bromoantimonioso, $SbBr^3,C^4H^{10}O$. — Piglia nascimento tra il bromo, la limatura d'antimonio e l'etere.

È un liquido oleoso di un giallo cupo, che incomincia a bollire a 91°, svolgendo del bromo, dell'etere e dell'acido bromidrico, mentre una parte del composto passa inalterato. Nel residuo non si riscontra che bromuro d'antimonio.

Il *tricloruro d'antimonio* può aversi similmente combinato coll'etere; ma non si può dire ugualmente dell'*ioduro*.

Etere bromoarsenioso. — È più volatile del precedente, e comincia a decomporsi a temperatura ordinaria. Tenuto sotto campana con acido solforico, lascia a residuo del bromuro di arsenico cristallizzato in lunghi prismi splendenti. Scaldandolo vaporizza, decomponendosi per la massima parte.

Non è intaccato dallo zinco. Si ottiene scaldando in recipiente chiuso, a 100°, del bromuro d'arsenico con etere anidro.

Può aversi anche un *etere cloroarsenioso*, somigliante al precedente.

Etere bromobismutico, $BiBr^3,C^4H^{10}O,2H^2O$. — Il bromuro di bismuto, scaldato in recipiente chiuso a 100° con etere anidro, vi si discioglie; ne risultano due strati liquidi, l'inferiore dei quali è scolorito e contiene l'etere bromobismutico, il quale può aversi cristallizzato, svaporando nel vuoto secco; è in prismi romboidali e deliquescenti, della formola data di sopra: distrugge la carta quando le sia posto in contatto.

Il cloruro di bismuto si combina coll'etere ed ingenera l'*etere clorobismutico*; l'ioduro non agisce.

Etere bromoferrico. — Composto di colore rosso intenso, decomponibile dal calore, solubile in giallo cupo nell'acqua colle proprietà dei sali di ferro.

Etere bromocadmico, etere bromozincico. — Sono poco stabili; fumano all'aria; sono solubili nell'acqua, in cui sembra che si scompongano.

Etere bromomercurico, $HgBr^2,3C^4H^{10}O$. — Il mercurio intaccato dal bromo insieme con ossido di etile forma due strati, nell'inferiore dei quali è l'etere bromomercurico, che si decompone in breve

Digitized by Google

tempo lasciando del bromuro di mercurio cristallizzato, che si scioglie nell'etere e rigenera i due strati liquidi. L'acqua madre d'onde si depone il bromuro di mercurio eccedente possiede una composizione secondo la formola data di sopra.

Etere bromostannico. — Si ottiene in cristalli deliquescenti dalla propria acqua madre per raffreddamento, e che si sublimano nel recipiente in cui sono contenuti. Si decompongono facilmente per opera del calore con separazione d'ossido d'etile e bromuro di stagno, il quale si condensa in prismi che sembrano appartenere al sistema esagonale. L'etere bromostannico è solubilissimo nell'acqua, sulla quale s'aggira vorticosamente prima di disciogliersi.

Etere clorotallico. — Si prepara facendo agire il cloro sul protocloruro di tallio, ovvero sul tallio metallico insieme coll'etere. Si formano due strati, l'inferiore dei quali fumeggia all'aria, ed essendo sottoposto alla distillazione fornisce un residuo rappresentabile dalla formola

$$TlCl^3C^4H^{10}O,HCl + H^2O.$$

È un composto acidissimo, riducibile dall'acido solforoso in protocloruro di tallio.

Etere bromotallico, $2TlBr^3,3C^4H^{10}O$. — Possiede in generale le proprietà dell'etere clorotallico: si scioglie nei bromuri alcalini, coi quali forma dei bromosali, fusibili nella loro acqua di cristallizzazione e al dissotto di 100°.

Etere cloroborico. — Scaldando una soluzione alcolica di acido borico satura di acido cloridrico si ottiene un liquido volatile, il quale corrisponde alla formola, secondo Niklès:

$$2BoCl^3,5C^4H^{10}O + 9H^2O.$$

Etere cloromanganico. — Fu preparato da Nicklès conducendo una corrente di gas cloridrico in recipiente raffreddato da ghiaccio e contenente del perossido di manganese e dell'etere anidro. Contiene il manganese in istato di tetracloruro $MnCl^4$. È un prodotto verde alterabilissimo, solubile nell'etere, insolubile nel solfuro di carbonio, riducibile facilissimamente dai metalli, dai solfuri, ecc. in protocloruro di manganese. Gli fu attribuita la formola

$$MnCl^4,12(C^4H^{10}O) + 2H^2O.$$

L'oro e il palladio si sciolgono alquanto nell'etere col bromo formando un liquido rosso che contiene dell'idrocarburo di bromo.

Il platino non reagisce.

L'argento è intaccato a poco a poco e si trasforma in bromuro d'argento, il quale rimane in polvere bianca sul fondo del vaso.

Il piombo reagisce con qualche rapidità e ne ingenera, a termine di qualche ora, del bromuro di piombo, insolubile affatto nell'etere e nell'alcole, solubile nell'acqua bollente, d'onde si depone cristallizzato.

Nella preparazione degli eteri bromometallici non è indifferente di gettare il metallo nell'etere col bromo, o di versare dapprima il bromo sul metallo ed aggiungere poscia l'etere; nel primo caso la reazione si compie assai meglio che nel secondo, e alcuni metalli, come il cadmio e il mercurio, formano prontamente i due strati liquidi quando si versa il bromo sul metallo tuffato nell'etere; mentre che procedendo in modo inverso i due strati non si manifestano che a termine di alcune ore.

Prima dei lavori di Nicklès si conoscevano già combinazioni cristallizzabili dell'etere con alcuni cloruri metallici ed in ispecie coi cloruri di stagno e di titano. Per prepararle si versava dell'etere entro boccia ben secca, contenente cloruro stannico o titanico, si turava e si lasciava a sè. Si ottenevano bellissimi cristalli sulle pareti, aventi la composizione $SnCl^4,2C^4H^{10}O$ e $TiCl^4,2C^4H^{10}O$, solubili senza alterazione nell'etere e nell'alcole assoluto e decomponibili nell'acqua, che ne svolgeva l'etere libero.

Azioni del cloro sull'ossido d'etile.

Allorquando il cloro secco è introdotto nell'etere anidro si ottengono dei prodotti di sostituzione, i quali furono studiati specialmente da Malaguti, Regnault, Lieben, Jacobsen ed Abeljanz.

Jacopsen studiò in modo speciale i varii prodotti dell'azione del cloro sull'ossido di etile, ed a primo prodotto riscontrò l'*etere monoclorato*, identico col composto che ottennero Wurtz e Frapolli dall'azione dell'acido cloridrico sopra una soluzione alcolica di aldeide.

È un liquido che bolle tra 97 e 98°; trattato coll'etilato di sodio si converte in acetale; coll'acido solforico si scinde in acido solfovinico, acido cloridrico e aldeide. La sua composizione, rappresentata dalla formola grezza C^4H^9ClO, corrisponderebbe a $CH^3.CHCl.O.C^2H^5$.

L'acqua lo decompone, e ne ingenera un prodotto che bolle al di sotto di 50°, e che si può considerare come un alcolato di aldeide $CH^3.CH<^{OC^2H^3}_{OH}$, analogo all'alcolato di clorallo; contemporaneamente si formano varii prodotti di condensazione, il primo dei quali bolle tra 80 ed 84°.

Ossido d'etile biclorato (*monoclorato* nella vecchia nomenclatura) $C^4H^8Cl^2O = \left.\begin{matrix}C^2H^3Cl^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$.

Si prepara col metodo di Lieben indirizzando una corrente di cloro secco sull'ossido d'etile tenuto in mescolanza frigorifera e distillando dopo la saturazione. È un liquido mobilissimo, limpido, scolorito, di odore acre, che bolle da 140 a 147° decomponendosi parzialmente. È accendibile con fiamma splendida

Digitized by Google

orlata di verde. Ha il peso specifico = 1,174 a 23°. La densità del suo vapore = 4,93.

Il *cloreterale* che fu descritto da D'Arcet non è altro che etere biclorato, e l'ottenne dall'azione del cloro sull'etilene.

Lieben, agitando l'etere biclorato con acqua in eccedenza, a temperatura ordinaria, vide che si scioglieva in gran parte con isviluppo di calore e formazione di acido cloridrico. Separando lo strato acquoso, neutralizzandolo col marmo e distillando se ne ha un prodotto da cui le soluzioni concentrate di varii sali fanno disgiungere un liquido leggero formato di alcole che predomina e di una sostanza clorata, poco volatile, di odore acuto, che riduce a freddo il nitrato d'argento ammoniacale, che si resinifica colla potassa come fa l'aldeide ed è poco solubile nell'alcole (aldeide monoclorica). Dal predominio dell'alcole fra i prodotti dalla scomposizione operata dall'acqua, e dal riflesso che poco probabilmente l'acqua deve sconnettere a profondo la molecola dell'etere biclorato, il Lieben ne concluse che debba contenere il gruppo etile non risolto, e perciò abbia la formola $\left.\begin{matrix}C^2H^3Cl^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O$.

Jacobsen dall'azione dell'acqua sull'etere biclorato avrebbe ritratto, non alcole e aldeide monoclorica in istato separato come il Lieben, sibbene alcolato di aldeide monoclorica od *etere ossiclorato* α

$$CH^2Cl.CH\left\{\begin{matrix}OH\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.$$

e con esso parecchi prodotti di condensazione, dei quali il primo distilla senza che si alteri verso 165°, ed ha per formola $(CH^2Cl.CH)^2.O.(OC^2H^5)^2$, corrispondente all'idrato di monocloraldeide di Glinsky $(CH^2Cl.CH)^2.O(OH)^2$.

Abeljanz dall'azione dell'acqua sull'etere biclorato ottenne eziandio l'alcolato di aldeide monoclorica, ma in tenue proporzione e che diminuiva per ciascuna distillazione.

Scaldandolo anche a 120° coll'acqua in abbondanza, fino a soluzione compiuta, facendo bollire con ossido di piombo il prodotto e distillando non ebbe la monocloraldeide pura, avendola sempre riscontrata in mescolanza con un altro corpo, che suppose essere ossaldeide, composto fino ad ora ignoto.

Stando alle ricerche di Lieben, il cloro in questo etere sostituito non sussisterebbe in ordine simmetrico nei due radicali etilici, ma si troverebbe soltanto in uno di essi, per cui la sua formola deve essere: $\left.\begin{matrix}C^2H^3Cl^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$, e non $\left.\begin{matrix}C^2H^4Cl\\C^2H^4Cl\end{matrix}\right\}O$, costituzione molecolare che si riscontra, da quanto sembra, eziandio nei derivati etilati e metilati dell'ossido di etile biclorato.

Abeljanz gli attribuisce una costituzione diversa. Decomponendolo non ottenne mai l'acido acetico fra i prodotti conseguitine, e ciò in contraddizione di quanto aveva affermato il Lieben; per lo contrario, vi trovò sempre l'acido glicolico ed un poco di acido formico. Dall'azione poi dell'acqua su di esso venne a concludere che deve possedere la formola

$$\left.\begin{matrix}CH^2Cl.CHCl\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O \text{ in cambio di } \left.\begin{matrix}CH^3CCl^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O \text{ ossia di } \left.\begin{matrix}C^2H^3Cl^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O.$$

Onde l'azione dell'acqua sarebbe rappresentata dall'equazione:

$$CH^2Cl.CHCl.O.C^2H^5 + H^2O = HCl + \underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{alcole}} + \underbrace{CH^2Cl.CHO}_{\text{aldeide monoclorata}}.$$

Jacobsen giunse al medesimo avviso, tanto sul modo onde l'acido solforico scompone l'etere biclorato, quanto perchè l'etilato di sodio lo converte in etere monoclorato.

Azione dello zincoetile sull'ossido d'etile biclorato od etere biclorato. — Lieben e Bauer fecero agire lo zincoetile e lo zincometile sull'etere biclorato e ne ottennero de' prodotti notevoli. Adoperando lo zincoetile in soluzione eterea e raffreddata a −15° se ne ha un liquido che bolle a 137°, il quale è rappresentato da $C^6H^{13}ClO = \left.\begin{matrix}C^2H^3,Cl,C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ ed è l'*etere etiloclorato*.

Si forma in conseguenza della reazione

$$2\left[\left.\begin{matrix}C^2H^3,Cl^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right] + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Zn = ZnCl^2 + 2\left[\left.\begin{matrix}C^2H^3,Cl,C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right] \text{ (Lieben).}$$

Ha il peso specifico di 0,9735, e la densità del suo vapore fu trovata = 69,3; la teoria avrebbe dato 68,25. Possiede odore etereo gradevole, è insolubile nell'acqua e solubile in qualsivoglia proporzione nell'alcole e nell'etere.

Facendo indi agire a caldo lo zincoetile sul derivato clorato ora descritto, gli si toglie il rimanente del cloro e si riesce al composto:

$$C^8H^{18}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3,C^2H^5,C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O,$$

il quale è isomerico coll'etere butirrico.

Se pongasi l'etere iodidrico ad operare sul detto

Digitized by Google

composto clorato (quello cioè da cui lo zincoetile sottrasse metà di cloro), si riesce ad un ioduro, il quale ha la composizione dell'ioduro di butile e che è un ioduro di *etile-etile*, il quale reagendo coll'acetato di argento ingenera l'*acetato di etile-etile*, il quale saponificato poi dalla potassa dà nascimento ad un alcole, l'*etile-metile-carbinolo*, che è isomerico coll'alcole butilico: $C\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\\H\\OH\end{matrix}\right. = \begin{matrix}C^2H^5\\|\\CH,OH\\|\\CH^3.\end{matrix}$

È un liquido che bolle a 99° sotto la pressione di 0m,9388, della densità di 0,827 a 0°. Quando si ossida coll'acido cromico produce un acetonio C^4H^8O e dell'acido acetico a cui forse è mescolata una tenue quantità di acido propionico.

Collo zincometile e l'etere biclorato si ottiene il composto $\left.\begin{matrix}C^2H^3,Cl,CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$.

È un liquido incoloro, del peso specifico di 0,9842 a 0°; il suo vapore ha la densità =63: la teoria avrebbe dato 62,25. Ha odore aromatico ed è solubile in qualsivoglia proporzione nell'alcole e nell'etere.

Azione del metilato di sodio sull'etere biclorato. — Lieben dall'azione del metilato di sodio sull'etere biclorato ottenne l'*etere metossicloretilico*. Si purifica il prodotto col mezzo della bollitura per più ore con potassa acquosa concentrata; si sottopone a distillazioni frazionate, d'onde si raccoglie il nuovo prodotto che bolle a 137°, ed ha il peso specifico =1,056 a 13°5. Nel tempo medesimo se ne hanno altri prodotti, uno dei quali bolle a 70° e l'altro al di sopra di 137°. La sua composizione è rappresentata da $C^6H^{11}ClO^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^3Cl.C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$.

Coll'acido iodidrico e il detto corpo, scaldando per sei ore a 130°, Lieben ottenne principalmente ioduro di etile, iodio libero e materie carbonose iodate.

Azione della potassa sull'etere biclorato. — L'azione della potassa alcolica o meglio anche dell'alcole sodato sull'etere biclorato dà origine ad un derivato ossetilato: $\left.\begin{matrix}C^2H^3,Cl,C^2H^5O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$, il quale è un olio denso, di odore aggradevole, che bolle a 159°. È ingenerato a seconda dell'equazione

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3Cl^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + C^2H^5NaO = \left.\begin{matrix}C^2H^3,Cl,C^2H^5O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

Protraendo l'azione dell'alcole sodato, ed operando in recipiente chiuso, si arriva al secondo derivato ossetilato $\left.\begin{matrix}C^2H^3,(C^2H^5O)^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$, liquido che bolle a 168°.

Finalmente si consegue il derivato etilossetilato $\left.\begin{matrix}C^2H^3,C^2H^5,C^2H^5O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ per l'azione della potassa alcolica sul composto clorato $\left.\begin{matrix}C^2H^3Cl,C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$.

Abeljanz (1871) fece agire la potassa in soluzione concentratissima sull'etere biclorato. La reazione succede gagliarda; la mescolanza si scalda fino ad ebollizione ed imbrunisce; distillando se ne ha al di sotto di 100° un liquido limpido, e più in alto un prodotto che si divide in due strati, il superiore formato di acqua e l'inferiore di un olio pesante, il quale distilla principalmente tra 150 a 175°. Rettificandolo per via di distillazioni frazionate, se ne ritraggono due corpi, uno dei quali $C^4H^9ClO^2$ che passa tra 151 a 155°, e l'altro $C^4H^{16}Cl^2O^3$ che passa tra 163 e 165°.

Il composto $C^4H^9ClO^2$ è l'alcolato di monocloraldeide od *etere ossiclorato* β, isomero coll'alcolato di monocloraldeide od *etere ossiclorato* α di Jacobsen, che bolle tra 95 e 96°.

L'altro $C^4H^{16}Cl^2O^3$ è identico con quel prodotto denso che Jacobsen ottenne insieme coll'etere ossiclorato α dall'azione dell'acqua sull'etere biclorato, ed a cui assegnò la formola $(CH^2Cl)^2.O.(OC^2H^5)^2$.

Deriverebbe dalla condensazione di due molecole di alcolato di monocloraldeide con eliminazione di acqua:

$$\left[CH^2Cl.CH\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.\right]^2 - H^2O = \begin{matrix}CH^2Cl.CH.OC^2H^5\\>O\\CH^2Cl.CH.OC^2H^5.\end{matrix}$$

Azione del percloruro di fosforo sull'etere biclorato. — Stando al Lieben, il percloruro di fosforo, scaldando a 140° in cannello chiuso, n'ingenera tricloruro di fosforo e prodotti clorosostituiti dell'etere biclorato.

Abeljanz osservò che a freddo ne nasce cloruro di etile, ma non si formano nè cloruro di etile biclorato nè cloruro di etilene clorato. Scaldando tra 100 e 130° e trattandone i prodotti con acqua per decomporre l'ossicloruro di fosforo, indi coll'ossido di piombo affine di neutralizzare gli acidi, e distillando con acqua, n'ebbe da prima un olio denso, solubile in molt'acqua, di odore acutissimo di aldeide, che per ebollizione coll'ossido d'argento e l'acqua diede cloruro di argento e metallo vivificato: nel liquido rimase sciolto dell'acido glicolico. Il detto olio lasciato all'aria si ossidò rapidamente, e fornì acido monocloracetico, d'onde suppose che contenesse aldeide monoclorata.

Azione del tribromuro di fosforo sull'etere biclorato. — Scaldando a 200° per più ore tre molecole

Digitized by Google

di etere biclorato con due molecole di $PhBr^3$, si producono bromuro di etile, misto facilmente con un poco di cloruro, acido bromidrico, acido cloridrico, acido solforoso e carbone (Lieben):

$$3\left[\begin{matrix}C^2H^3Cl^2\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O\right] + 2PhBr^3 = 3C^2H^5Br + 3HBr + 6HCl + Ph^2O^3 + 3C^2.$$

Azione del percloruro di fosforo sull'etere etilclorato, $C^6H^{13}ClO$.— Se ne hanno tricloruro di fosforo e prodotti clorosostituiti dell'etere etilclorato; la parte che bolle a 326° corrisponde ad un misto di 1 parte di $C^6H^{10}Cl^4O$ e di 6 parti di $C^6H^{11}Cl^3O$.

Azione del tribromuro di fosforo sull'etere etilclorato e sull'etere etilico metilclorato. — Scaldando a 180° $PhBr^3$ con $C^6H^{13}ClO$ si ebbe anidride fosforosa, bromuro di etile, un poco di materia carbonosa, ed un prodotto che distillava tra 150 e 160°, col punto di ebollizione incostante, e risultante di un misto di 20 parti di $C^4H^8Br^2$ e di 11 p. di C^4H^8BrCl.

Sull'etere etilico metilclorato, scaldando a 180°, Lieben ottenne bromuro con cloruro di etile, ed un liquido che distillava tra 130 e 140°, e corrispondeva ad un misto di $C^3H^6Br^2$ e di C^3H^6ClBr, senza bromuro di metile e clorobromuro di etilene.

Etere triclorato,

$$C^4H^7Cl^3O = CHCl^2.CHCl.O.C^2H^5.$$

Fu cercato da Jacobsen tra i prodotti dell'azione del cloro sull'etere, ma non giunse a conseguirlo libero, quantunque ne riconoscesse la esistenza.

Allorquando si trattano coll'etilato di sodio (alcolato di sodio) quelle parti dell'etere biclorato che bollono oltre i 155°, se ne ritrae un misto di acetali clorati, da cui si può separare l'acetale biclorato. Il prodotto però che distilla da 180 a 187° contiene 37,2 per 100 di cloro, mentre l'acetale biclorato ne deve fornire 38 per 100. Inoltre si può ottenere dall'aldeide biclorata col mezzo dell'acido solforico. Da ciò il Jacobsen conchiuse che la formazione dell'etere triclorato è posta fuori di dubbio.

Ossido di etile tetraclorato od etere tetraclorato (nella vecchia nomenclatura *etere biclorato*),

$$C^4H^8Cl^4O = (C^2H^3Cl^2)^2O.$$

Malaguti lo ottenne nel 1839 saturando l'ossido di etile puro col cloro, alla luce diffusa. Il cloro intacca l'etere con violenza; si svolge molto calore; la materia si annerisce, e qualora il cloro giungesse con troppa rapidità, e fosse esposto al sole, il liquido potrebbe accendersi spontaneamente. Perciò conviene che si regoli la corrente del gas che reagisce, si operi entro stanza poco rischiarata, e si mantenga raffreddato il recipiente. Quando la reazione mostra di rallentarsi, per esaurire l'azione del cloro si deve inalzare d'alquanto la temperatura, cioè a 30°. Formasi dell'acido cloridrico; ed oltre al prodotto principale, si hanno clorato, cloruro di etile ed acqua, per la quale il cloro agendo successivamente come ossidante dà origine al clorale. Il liquido giallo e fumante che si ritrae dalla reazione dev'essere lavato con acqua e seccato nel vuoto.

Liquido limpido che ha l'odore e il sapore somigliante al finocchio. Il suo peso specifico è uguale a 1,5008. Scandandolo si decompone prima di cominciare a bollire, imbrunisce e sprigiona gas acido cloridrico.

Dall'acido solforico concentrato è convertito in una massa nera e peciosa con isviluppo del detto gas. La potassa acquosa non lo intacca immediatamente, ma l'alcolica lo decompone senza ritardo con produzione di cloruro potassico e di acetato di potassio:

$$C^4H^6Cl^4O + 6KHO = 2C^2H^3KO^2 + 4KCl + 3H^2O.$$

L'acqua da sola vi induce col tempo una decomposizione somigliante: essa scompare a poco a poco sdoppiandosi in acido cloridrico ed in acido acetico.

Coll'ammoniaca acquosa si scalda fino a bollitura, si addensa ed annerisce, svolge de' fumi bianchi ed esala un odore sgradevole. Se poi fosse disciolto nell'alcole assoluto il gas ammoniaco secco lo colora appena; ma se abbiavi dell'acqua si forma acetato di ammoniaca.

Il potassio lo intacca quando si scalda lievemente: se ne ingenera del cloruro di potassio, ed un gas che arde di fiamma verde, che da Malaguti fu detto *etere sottoclorato* e che Gerhardt suppone che sia etilene clorato. Malaguti gli attribuì la formola $C^4H^6Cl^2O$; Gerhardt l'altra formola C^2H^3Cl.

Il cloro gasoso non ha azione, all'ombra, sull'etere tetraclorato, neppure portando la temperatura tra 90 e 95°; ma coll'esposizione al sole lo converte in etere perclorato $C^4Cl^{10}O$.

L'idrogeno solforato reagisce sull'etere tetraclorato talvolta sì, talvolta no. Allorquando la reazione succede, avviene un lieve inalzamento di temperatura e si sviluppa dell'acido cloridrico; distillando si hanno due liquidi distinti, uno dei quali è oleoso, pesante ed insolubile nell'acqua, mentre l'altro è solubile nell'acqua e fetidissimo. Lasciando a sè il prodotto oleoso, si rappiglia a termine di alcuni giorni in massa molle e cristallina. Facendolo ricristallizzare più volte nell'alcole bollente, si divide in due corpi, uno dei quali in aghetti prismatici a cui Malaguti diede il nome di *etere solforato* e gli attribuì la formola $C^4H^8S^2O$, mentre Gerhardt lo considerò come l'ossido di solfoacetile $(C^2H^3S)^2O$. Ha un lieve odore di cloruro di solfo, si fonde tra 120 e 123°, è

Digitized by Google

insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere; la potassa lo decompone in solfuro e in acetato.

Dall'acqua madre alcolica, d'onde si ebbero gli aghetti prismatici, si depongono pagliuole untuose al tatto, di odore fetido, fusibili fra 70 e 72°, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcole e nell'etere, cui Malaguti diede il nome di *etere clorosolforato*, $C^4H^8Cl^2SO$, e che Gerhardt considerò come ossido di solfocloroacetile: $\left.\begin{matrix}C^2H^3Cl^2\\C^2H^3S''\end{matrix}\right\}O$.

Ossido d'etile perclorato, od etere perclorato, $C^4Cl^{10}O=(C^2Cl^5)^2O$.

È ingenerato dall'azione protratta del cloro sopra l'etere anidro o sopra i suoi derivati clorati, tenendo l'apparecchio al sole. Si rappiglia in una massa cristallina, che somiglia al sesquicloruro di carbonio, ma è più fusibile. Occorre in questa preparazione che il liquido si scaldi affinchè il cloruro d'etile che si va formando si possa sviluppare, senza di che si formerebbero varii prodotti di sostituzione e specialmente del sesquicloruro di carbonio.

L'ossido d'etile perclorato cristallizza in ottaedri di base quadrata, vicinissimi all'ottaedro regolare, aventi la lunghezza dell'asse principale = 0,952; l'inclinazione delle faccie che formano gli spigoli laterali di $6\frac{1}{2}$ = 106° 46'; la clivatura, parallela a *p*; la densità di 1,9 a 14°,5 (Nicklès).

È fusibile a 69° e si sdoppia verso 300° in cloruro di tricloroacetile:

$$C^4Cl^{10}O = C^2Cl^6 + C^2Cl^4O.$$

Jacobsen lo descrisse quale prodotto ultimo dell'azione del cloro sull'etere, a luce diffusa, come un liquido incoloro, denso, della densità di 1,645, ed in cui cinque atomi di cloro starebbero raccolti in un solo gruppo etilico:

$$\left.\begin{matrix}C^2Cl^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O \quad \text{ossia} \quad \left.\begin{matrix}CCl^3.CCl^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O.$$

Il cloro non opera sul secondo gruppo etilico che per influsso dei raggi solari. Stando al medesimo, la sostituzione del cloro succederebbe a norma delle cifre sottoposte alla formola: $\underbrace{CHHH}_{2.3.4}.\underbrace{CHH}_{1.5}.O.C^2H^5$

È intaccato con violenza dal potassio a caldo; è intaccato pure dall'acido solforico ma lentissimamente, senonchè scaldando a 210° svolge dei vapori, i quali condensati nell'acqua producono una soluzione che contiene dell'acido tricloroacetico, e gli acidi cloridrico e solforico:

$$C^4Cl^{10}O + SH^2O^4 = C^4Cl^8O^2 + 2HCl + SO^3;$$

$$C^4Cl^8O^2 + 3H^2O + SO^3 = 2C^2HCl^3O^2 + 2HCl + SH^2O^4.$$

Colla soluzione alcolica di solfuro di potassio dà nascimento a cloroxetose, C^4Cl^6O (vedi vol. IV, pag. 636), da cui è riprodotto l'etere perclorato col mezzo del calore.

Scaldato con un formiato alcalino l'etere perclorato ingenera dell'etilene perclorato, dell'acido carbonico, dell'acqua e del cloruro alcalino:

$$C^4Cl^{10}O + 2CHKO^2 = C^2O^4 + H^2O + 2C^2Cl^4 + 2KCl.$$

Facendolo reagire coll'acetato di soda si ottiene inoltre dell'ossido di carbonio e dell'acido acetico.

Malaguti osservò che l'etere perclorato agendo sopra un sale organico di un acido volatile si converte in generale in etilene perclorato, mentre gli elementi che rimangono si uniscono fra di loro in guisa da produrre dell'acido volatile idratato, dell'anidride carbonica e dei gas combustibili.

Etere perclorobromato o bromuro di cloroxetose, $C^4Cl^6Br^4O$. — Risulta dalla reazione del bromo sulla cloroxetose operando a luce diretta. Cristallizza in ottaedri che sono isomorfi con quelli dell'etere perclorato.

Ha il peso specifico 2,5 a 18°; è inodoro ed incoloro; si fonde a 96° e si scompone a 180° in bromo ed in cloroxetose, sdoppiamento che è prodotto anche dal solfuro di potassio.

Solfuri di etile. — Se ne conoscono quattro:

il solfidrato $C^2H^6S = C^2H^5,HS$;
il monosolfuro $(C^2H^5)^2S$;
il bisolfuro $(C^2H^5)^2S^2$;
il trisolfuro $(C^2H^5)^2S^3$.

Solfidrato di etile o mercaptano etilico. — Corrisponde all'alcole C^2H^6O, in cui l'ossigeno è surrogato dal solfo C^2H^6S. Fu chiamato anche *etilosolfuro* o *solfetilato d'idrogeno*. L'altro nome di mercaptano gli venne da ciò che, avendogli riconosciuta una speciale tendenza a combinarsi col mercurio, fu detto *corpus mercurium captans*, dalle quali parole, abbreviandole e contraendole, si formò il vocabolo *mercaptano*. Fu scoperto da Zeise nel 1833, poi esaminato da Liebig, da Debus, da Regnault, da Carius, da Baudrimont, ecc.

Si produce in più casi:

1° Dall'azione del solfidrato di bario sull'etilosolfato di bario o di calcio:

$$B''H^2S^2 + (SH,C^2H^5,O^4)^2B'' = 2C^2H^6S + 2SBaO^4;$$

2° Dall'azione del cloruro di etile sul solfidrato di potassa:

$$KHS + C^2H^5Cl = KCl + C^2H^6S;$$

3° Dalla distillazione del xantato di potassa con potassa in eccedenza:

Digitized by Google

$$CO\left\{\begin{matrix}SC^2H^5\\SK\end{matrix}\right. + 2KHO = CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + KHS + C^2H^5S.$$

4° Dalla reazione del nitrato di etile sul solfidrato d'ammoniaca.

Per prepararlo Zeise distillò dell'etilosolfato di calcio cristallizzato con soluzione di solfidrato di bario. Si raccoglie il prodotto in recipiente che si mantiene bene refrigerato; si decanta la parte acquosa, e poi si purifica rettificandolo con una tenue quantità di mercurio sul cloruro di calcio.

Woehler, per ottenerlo in copia, preferì di mescere dell'alcole e dell'acido solforico nelle proporzioni convenienti per la preparazione degli etilosolfati, saturò colla potassa, decantò la parte liquida dal solfato di potassa depostosi, lo mescolò con potassa caustica in eccedenza, saturò coll'acido solfidrico, indi passò a distillare.

Regnault preferì di procedere per altra via. Si prepara una soluzione alcolica di solfidrato di potassio KHS, si versa in istorta e poi si spinge una corrente di vapori di cloruro di etile fino a saturazione. Si distilla e si purifica come fu indicato pei processi antecedenti.

Baudrimont consigliò di sostituire l'ioduro di etile al cloruro, potendolo adoperare in liquido, che è cosa più comoda per l'operazione. Le condizioni più propizie da osservare sono: che si sciolgano 100 p. di potassa fusa in 5 volte il peso di alcole di 88° centesimali; che si faccia gorgogliare una corrente di gas solfidrico fino a tanto che ne cessi l'assorbimento; che poi si versi il liquido entro storta tubulata della capacità di oltre un litro, la quale deve stare immersa nell'acqua fredda; che vi si aggiungano a poco a poco 200 gr. d'ioduro d'etile, aspettando per aggiungere la porzione successiva che sia calmata la reazione prodotta dal versamento della precedente. Ciò fatto, si distilla mantenendo ben freddo il collettore, e si purifica il prodotto osservando le maniere già indicate.

Il mercaptano è un liquido scolorito, mobilissimo, di un odore fetido che somiglia a quello dell'aglio. In istato liquido ha la densità di 8,84 (Regnault), di 0,8325 a 21° (Liebig). Bolle tra 61 e 63° (Zeise) e la densità del suo vapore fu trovata = 2,11 (Bunsen); il calcolo avrebbe condotto a 2,148. S'accende facilissimamente ed arde di fiamma azzurra. Pigliandone una gocciola a capo di una bacchetta di vetro ed agitando vivacemente nell'aria, si solidifica pel freddo prodotto dalla sua rapida volatilizzazione, poichè passa dallo stato liquido al solido verso —22°. È neutro alle carte probatorie; si discioglie appena nell'acqua, ed è miscibile in qualsivoglia proporzione coll'alcole e coll'etere. È capace di sciogliere il solfo, l'iodio ed il fosforo.

Quando si scalda un atomo di solfo con due molecole di mercaptano, a 150°, se ne ingenera del bisolfuro di etile e dell'idrogeno solforato:

$$2C^2H^5,HS + S = (C^2H^5)^2S^2 + H^2S.$$

Col potassio e col sodio il mercaptano svolge idrogeno, come fa l'alcole, e dà nascimento al mercapturo di potassio o di sodio C^2H^5KS oppure C^2H^5NaS.

Facendolo bollire per qualche tempo coll'acido nitrico concentrato dà nascimento ad una sostanza oleosa speciale, che si ridiscioglie continuando la bollitura, e si converte in ultimo in acido etilosolforoso.

Scaldato in cannello chiuso a lampada col disolfofosfato trietilico, dà origine a solfuro di etile e a disolfofosfato dietilico:

$$\underbrace{(PhS)'''\left\{\begin{matrix}SC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{disolfofosfato trietilico}} + \underbrace{C^2H^5,SH}_{\text{mercaptano}} + \underbrace{(PhS)'''\left\{\begin{matrix}SC^2H^5\\OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{disolfofosfato dietilico}} + \underbrace{(C^2H^5)^2S}_{\text{solfuro di etile.}}$$

Scaldato ugualmente col pentasolfuro di fosforo, dà origine ai tetrasolfofosfati dietilico e trietilico (Carius):

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(PhS)'''\\(PhS)'''\end{matrix}\right\} S^3}_{\text{pentasolfuro di fosforo}} + \underbrace{5(C^2H^5,SH)}_{\text{mercaptano}} = \underbrace{(PhS)'''\left\{\begin{matrix}SC^2H^5\\SC^2H^5\\SC^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{tetrasolfofosfato trietilico}} + \underbrace{(PhS)'''\left\{\begin{matrix}SC^2H^5\\SC^2H^5\\SH\end{matrix}\right.}_{\text{tetrasolfofosfato dietilico}} + \underbrace{2H^2S}_{\text{idrogeno solforato.}}$$

In soluzione alcolica il solfidrato di solfuro d'etile precipita in giallo cristallino i sali di piombo, in bianco l'acetato di rame, i sali mercurici ed il cloruro d'oro. Tali precipitati, che furono detti *etilosolfuri*, *solfetilati* e *mercaptidi*, corrispondono al mercaptano nel quale l'idrogeno tipico è sostituito da una quantità equivalente di metallo.

Solfoetilato o mercaptido potassico, C^2H^5KS. — Si prepara direttamente col mercaptano ed il potassio, reazione per la quale si svolge dell'idrogeno. Ha l'aspetto di una materia bianca, granulosa, slucida, insolubile nell'alcole, solubile nell'acqua, e che può essere scaldata al dissopra di 100° senza scomposizione; a calore più forte si carbonizza. In soluzione acquosa e stando all'aria si altera con rapidità carbonatandosi. Trattandolo coll'acido solforico o

Digitized by Google

coll'acido cloridrico diluito, si decompone con viva effervescenza. In soluzione acquosa preparata di fresco precipita i sali di piombo, in bianco a freddo ed in giallo a caldo. Se poi la soluzione fu tenuta all'aria e soggiacque ad una decomposizione parziale, fornisce col nitrato d'argento un precipitato rosso di mattoni.

Solfoetilato o mercaptido di sodio, C^2H^5NaS. — Si prepara come il mercaptido potassico. È solubile facilmente nell'acqua, alla quale comunica la reazione alcalina.

Solfoetilato o mercaptido di piombo. — È un precipitato giallo e cristallino, solubile in un'eccedenza di acetato di piombo, che piglia nascimento dal mescolare una soluzione alcolica di acetato di piombo con soluzione alcolica di mercaptano. Scaldandolo annerisce; trattandolo colla potassa non soggiace ad alterazione.

Il mercaptano non induce precipitato di sorta nel nitrato di piombo.

Solfoetilato d'argento. — Versando una soluzione recente di mercaptano nel nitrato d'argento, s'ingenera un precipitato bianco che fu considerato come mercaptido d'argento, ma in cui, da quanto sembra, si contiene del nitrato del detto metallo.

Solfoetilato o mercaptido di rame. — Piglia nascimento allorchè si fa digerire dell'ossido di rame in polvere fina, in recipiente chiuso, con entro mercaptano: la mescolanza si rappiglia in una massa quasi scolorita.

Si può anche ottenere, ma è di forma gelatinosa, versando una soluzione alcolica di mercaptano in soluzione alcolica di acetato di rame. Dopo che fu seccato il mercaptido di piombo, se si porta nella fiamma di una candela, piglia fuoco e arde, rendendo di colore verde azzurrognolo la fiamma. Si scioglie senza colore nell'alcole e così pure nell'acido cloridrico concentrato; non è decomposto dalla potassa bollente.

Solfoetilato o mercaptido mercurico, $(C^2H^5S)^2Hg$. — Si prepara con facilità facendo digerire dell'ossido di mercurio col mercaptano oleoso, oppure sciolto nell'alcole; la reazione succede con grande sviluppo di calore.

È una materia solida, bianca, untuosa al tatto, cristallina, fusibile a 85°, solubile in 12 a 15 parti di alcole di 85° c., da cui si separa per raffreddamento in isquammette bianche di splendore setaceo. Non ha odore. Allorquando si scalda al di sopra del suo punto di fusione, passa dal bianco al giallo, svolge odore venefico e vapori mercuriali; portando la temperatura a 130° fornisce una sostanza oleosa che si crede di solfuro d'etile.

L'acido cloridrico concentrato lo scioglie per intero a caldo, e forma un liquido che si fa lattiginoso versandovi della potassa; se l'acido è diluito e si fa digerire, si ha un liquido che depone dei cristalli splendentissimi, sia nel raffreddare, sia con aggiungere potassa.

L'acido solfidrico decompone per intero il mercaptido di mercurio, e ne è ingenerato del solfuro di mercurio e riprodotto il solfidrato d'etile:

$$(C^2H^5S)^2Hg + H^2S = HgS + 2C^2H^6S.$$

L'acido nitrico concentrato lo decompone con isviluppo violento di vapori nitrosi e formando un liquido, il quale diluito con acqua depone un olio scolorito.

La potassa bollente non ha azione sul mercaptido di mercurio; ma il solfuro di potassio in soluzione acquosa ne precipita del solfuro di mercurio, mentre sembra che rimanga nel liquido un solfoetilato doppio di mercurio e di potassio. Tale liquido concentrato per via di ebollizione depone una materia bianca; trattato coi sali di piombo precipita in giallo, e col solfuro di potassio precipita in grigio.

Scaldandolo fino a fusione ed immergendovi un pezzetto di piombo metallico, si separa mercurio che si amalgama col piombo eccedente, mentre pigliano nascimento solfuro di etile e solfuro di piombo.

Mescolandone la soluzione alcolica con soluzione pure alcolica di bicloruro di mercurio, se ne ha un precipitato bianco e voluminoso, il quale a termine di un certo tempo si converte in una massa di piccolissime laminette cristalline. Corrisponde alla formola $(C^2H^5S)^2Hg,HgCl^2$. È poco solubile nell'acqua e nell'etere; solubile meno scarsamente nell'alcole in ebollizione, da cui si separa per raffreddamento in lamine cristalline sottili.

Solfoetilato o mercaptido d'oro, C^2H^5AuS. — Apparisce in forma di un precipitato bianco e gelatinoso quando si fa mescolanza di una soluzione alcolica diluita di percloruro d'oro con soluzione alcolica diluita di mercaptano (una parte di cloruro d'oro e 20 parti di alcole; una parte di mercaptano e 70 parti di alcole).

Il solfoetilato d'oro è una materia solida e bianca, che si mantiene scolorita scaldandola fino a 190°, ma che portando la temperatura a 225° comincia ad imbrunire e svolge vapori che si condensano in un liquido giallognolo (il quale è probabilmente bisolfuro di etile), senza che avvenga svolgimento di gas, e lasciando un residuo di oro metallico. Non è intaccato dalla potassa, dall'acido solforico, dall'acido cloridrico, mentre è decomposto vivamente dall'acido nitrico con isviluppo violento di gas.

Il cloruro d'oro solido reagisce con grande violenza col mercaptano; si svolge molto calore e si sprigiona gas acido cloridrico. L'ossido d'oro reagisce anche con violenza maggiore, tanto che la reazione talvolta si sveglia al punto da accendere il solfidrato di etile e da rimanerne un prodotto nero, in cambio di un prodotto bianco.

Essendo che l'oro si comporta come triatomico col percloruro di esso, mentre che non ha attiva che una sola atomicità nel mercaptido, è chiaro che deve succedere svolgimento di ossigeno o di cloro (a seconda che si opera coll'ossido o col cloruro) durante la reazione:

$$\underbrace{AuCl^3}_{\text{cloruro aurico}} + \underbrace{C^2H^5SH}_{\text{mercaptano}} = \underbrace{C^2H^5SAu}_{\text{mercaptido d'oro}} + \underbrace{HCl}_{\text{acido cloridrico}} + \underbrace{2Cl}_{\text{cloro.}}$$

È probabile che il cloro che si rende libero, o l'ossigeno, agendo sopra una parte del mercaptano, siano la cagione per cui si sprigiona tanto calore allorchè si opera con ingredienti secchi in cambio dei disciolti.

Solfoetilato o mercaptido di platino $(C^2H^5S)^2Pt$. — Si prepara aggiungendo una soluzione alcolica di mercaptano ad altra pure alcolica di percloruro di platino, curando che l'ultimo non sia in eccedenza. Ha l'aspetto di un precipitato a fanghiglia di colore giallo chiaro.

Nella reazione si deve svolgere del cloro, poichè il platino, che è tetratomico nel cloruro platinico, fa le funzioni di diatomico nel mercaptido:

$$\underbrace{PtCl^4}_{\text{cloruro platinico}} + \underbrace{2(C^2H^5,SH)}_{\text{mercaptano}} = \underbrace{(C^2H^5S)^2Pt}_{\text{mercaptido di platino}} + \underbrace{2HCl}_{\text{acido cloridrico}} + \underbrace{2Cl}_{\text{cloro.}}$$

Triidrato di mercaptano od olio solforato indifferente di Zeise, $C^2H^5,SH+3H^2O$. — Zeise ebbe più volte occasione di raccogliere questo prodotto nella preparazione dei composti solforati dell'etile, e lo trovò diverso, per le proprietà e la composizione, dal monosolfuro e dal bisolfuro di etile, non che dal mercaptano.

Si forma in tenue proporzione col mercaptano e col solfuro di etile nella distillazione dell'etilosolfato di bario col solfidrato dello stesso; ma si ottiene in copia assai maggiore, mescolato cioè solo ad un'undecima parte di mercaptano, quando si distillano quantità equivalenti di etilosolfato e di monosolfuro di bario in soluzioni concentrate. La mescolanza si intorbida, nello scaldarla, quando è a 60°, indi acquista la consistenza gommosa, si copre di schiuma, e seguitando la distillazione non rimane nella storta che un residuo solido di solfato di barita.

Nel collettore si ha un misto di mercaptano e di olio indifferente senza alcole; si rettifica, frazionando il prodotto, raccogliendo a parte le prime porzioni che sono ricche di mercaptano, dalle successive che sono dell'olio indifferente. La ebollizione comincia a 70° e s'inalza fino a 102°. Si purifica dibattendolo con acqua ed ossido di piombo, il quale s'impadronisce del mercaptano che vi fosse mescolato, indi si disidrata per digestione sul cloruro di calcio.

Ha consistenza oleosa, e la densità di 0,8449 a 0°. È incoloro, di odore somiglievole a quello del mercaptano, ma più debole e più etereo. Arde di fiamma rossa più che non faccia il mercaptano, spandendo molto gas solforoso. Si scioglie nell'acqua e più del mercaptano; si scioglie pure nell'alcole, e la soluzione alcolica non intorbida nè i sali di mercurio nè quelli di piombo. All'analisi fornì

Carbonio	22,3
Idrogeno	10,8
Solfo	28,0
Ossigeno (per deduzione)	38,9
	100,0

d'onde la formola data di sopra.

Protosolfuro di etile, $C^4H^{10}S=(C^2H^5)^2S$. — Fu detto anche etere solfidrico o idrosolforico, e fu studiato primamente da Doebereiner, Regnault, Loir, indi da Riche, Œffele, Carius, Saytzeff, ecc.

Si prepara facendo agire il cloruro di etile o l'ioduro dello stesso sul monosolfuro di potassio. A quest'effetto si fa una soluzione alcolica di potassa, se ne soprassatura una metà con gas acido solfidrico, indi si mescola coll'altra metà; si versa in una storta tubulata e vi si fa arrivare una corrente di vapore di cloruro di etile fino a saturazione; si conserva il liquido così preparato per ventiquattr'ore in boccia ben chiusa, indi si distilla entro storta a blando calore, spingendovi di continuo, durante la distillazione, dei vapori di cloruro d'etile. Nel collettore si ha una mescolanza di solfuro d'etile, alcole e cloruro di etile; si agita più volte con acqua, la quale s'impadronisce dell'alcole e del cloruro d'etile; si separa con pipetta il liquido oleoso che soprannuota, si secca digerendolo con cloruro di calcio e si rettifica. Si raccoglieranno a parte le prime porzioni, perchè sogliono contenere una tenue quantità di cloruro d'etile.

Baudrimont preferisce l'ioduro d'etile al cloruro, distillando una mescolanza di quello col monosolfuro di potassio in soluzione alcolica, indi purificando il prodotto come fu esposto in precedenza. Loewig lo ottenne dalla distillazione del monosolfuro di potassio secco coll'etilsolfato di barita parimente disseccato.

Il protosolfuro di etile è un liquido scolorito mobilissimo, di aspetto oleoso, di odore agliaceo, acuto e sgradevole, e che nuoce quando si fiuta per un certo tempo. Ha il peso specifico di 0,825 a 20°, bolle a 73°, e la densità del suo vapore fu trovata da Regnault =3,0; il calcolo darebbe 3,12. È solubile in qualsivoglia proporzione nell'alcole; insolubile nell'acqua, stando ad alcuni chimici; ma il Regnault afferma che vi è solubile in piccola quantità. È infiammabile e arde all'aria di fiamma azzurra con isviluppo di anidride solforosa. Stillandone qualche gocciola in un pallone pieno di cloro, si accende immediatamente. Se, pel contrario, si faccia giungere

Digitized by Google

con lentezza una corrente di questo gas nel protosolfuro di etile liquido, si svolge del gas cloridrico e si producono dei derivati per sostituzione insieme con cloruro di etile.

L'acido nitrico fumante lo intacca rapidamente; se ne svolgono dei vapori rossi e non si producono che traccie di acido solforico. Svaporando il liquido a consistenza sciloppossa, si rappiglia nel raffreddare in una massa cristallina di dietilsulfane $SO^2\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$.

Quando si adopera l'acido nitrico della densità di 1,2 il protosolfuro di etile vi si discioglie a temperatura ordinaria senza sviluppo palese di gas e perdendo l'odore acuto che gli è proprio. (Effele aveva supposto che s'ingenerasse un nitrato di solfuro di etile $(C^2H^5)^2S,AzHO^3$; ma in realtà Saytzeff dimostrò posteriormente che si forma un ossisolfuro di etile $(C^2H^5)^2SO$. Il liquido nitrico quando si svapori a bagno maria seguita a svolgere dell'acido nitrico e non fornisce materia cristallizzata; scaldato blandamente col ferricianuro di potassio e con un alcali libero fornisce dei cristalli di dietilsulfane; trattato col percloruro di ferro depone goccioline gialle, che si fanno solide e cristallizzano per raffreddamento. Questo corpo non fu analizzato e si suppone che sia clorosolfuro di etile $(C^2H^5)^2SCl^2$. Saytzeff riscontrò eziandio fra i prodotti dell'ossidazione effettuata dall'acido nitrico sul protosolfuro d'etile, l'acido etilosolforoso $SO^2\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.$.

La potassa in soluzione acquosa non agisce, neppure volendo, sul protosolfuro di etile; ma qualora si distilla questo solfoetere sull'idrato di potassio solido, pigliano nascimento del solfuro di potassio e dell'alcole, il quale distilla insieme con una parte di solfuro di etile inalterato:

$$(C^2H^5)^2S+2KHO=K^2S+2C^2H^6O.$$

L'ossido di mercurio non agisce sul protosolfuro di etile; l'acetato di piombo v'induce un precipitato giallo.

Combinazioni del monosolfuro di etile cogli aloidi. — Si conoscono il bromuro e l'ioduro. Il *bromuro* di *monosolfuro etilico* o di *solfodietile* $S(C^2H^5)^2Br^2$ si ottiene stillando a goccia a goccia del bromo in una soluzione eterea del solfuro di etile. Quando è puro ha l'aspetto di un corpo cristallino di colore giallo rosso; quando è misto con prodotti di sostituzione (se il bromo operò troppo rapidamente) è un olio denso e di odore sgradevole.

Fumeggia all'aria; è solubile nell'alcole assoluto, un poco nell'etere, facilmente nell'acqua, con isviluppo di calore e formazione di un liquido scolorito, che non si separa più dall'acqua per mezzo della evaporazione.

Trattando coll'ioduro di potassio detta soluzione acquosa, se ne separa dell'*ioduro* di *solfoetile* $S(C^2H^5)^2I^2$, in forma di un liquido nero; ma la scomposizione non procede oltre la metà del bromuro adoperato, forse perchè ne nasce un doppio bromuro potassico e solfoetilico, indistruttibile dall'ioduro alcalino.

L'ioduro di solfoetile reagisce tranquillamente collo zincoetile in soluzione eterea: si formano due strati incolori, de' quali l'inferiore è un misto di solfuro di etile, di zincoetile e d'ioduro di zinco, e il superiore una soluzione eterea dei medesimi. Lasciandoli in quiete vi pigliano nascimento cristalli d'ioduro di trietilsolfina $(C^2H^5)^3SI$.

Combinazioni del protosolfuro di etile coi cloruri e ioduri metallici. — Loir ottenne o per combinazione diretta o per doppia decomposizione i composti del solfuro d'etile col bicloruro e col bioduro di mercurio e col tetracloruro di platino.

Solfoetilato cloromercurico, $(C^2H^5)^2S,HgCl^2$. — Per ottenerlo si agita una soluzione acquosa od alcolica di bicloruro di mercurio col solfuro di etile, evitando che il secondo non ecceda, perchè s'avrebbe un precipitato vischioso, il quale tuttavolta può essere corretto con aggiungervi del bicloruro di mercurio, che gli fa prendere tessitura cristallina, dacchè si depone in aghetti sottili, allorquando le proporzioni dei due reagenti siano nelle debite misure. Si purifica facendolo ricristallizzare nell'alcole, e si ottiene in prismi clinorombici

$$(mm=103^\circ\,40'\,;\,mp=73^\circ\,10')$$

allorquando si fa cristallizzare da una soluzione nell'etere o nello spirito di legno.

È incoloro, di odore sgradevolissimo, più pesante dell'acqua, e diventa opaco, perdendo del solfuro di etile, allorchè si tiene all'aria. Si fonde a 90° in un liquido incoloro, il quale si rappiglia in massa cristallina nel raffreddare. Scaldandolo più forte si decompone e lascia un residuo carbonoso, svolgendo dei vapori fetidi che contengono del mercurio.

Solfoetilato iodomercurico, $(C^2H^5)^2S,HgI^2$. — Si prepara o facendo agire l'ioduro d'etile in soluzione alcolica sul composto precedente, ovvero decomponendo il solfuro di mercurio coll'ioduro d'etile. In ambedue i casi si opera a 100° entro cannelli di vetro chiusi a lampada, e si purifica il prodotto con ripetuti lavacri di alcole bollente. Cristallizza in aghetti dalla soluzione alcolica, che hanno colore giallo di solfo, si fondono a 110° e si decompongono verso 180° esalando un puzzo spiacevolissimo e svolgendo dei vapori infiammabili che ardono di fiamma livida. È poco solubile nell'alcole, nello spirito di legno e nel cloroformio.

Solfoetilato cloroplatinico, $[(C^2H^5)^2S]^2PtCl^4$. — Si prepara come il composto cloromercurico ed è in aghetti di colore arancione, con proprietà somi-

Digitized by Google

glianti a quelle del composto cloromercurico. Scaldandolo si fonde a 108°, ed a più forte calore in contatto dell'aria si accende e arde di fiamma fuliginosa con residuo di platino metallico. In soluzione alcolica precipita i sali di potassa.

Derivati clorosostituiti del solfuro di etile. — Dicemmo di sopra che il cloro condotto lentamente nel protosolfuro di etile vi dà origine a prodotti di sostituzione, come fu osservato da Riche. L'operazione dev'essere condotta con particolari cautele; il recipiente cioè che contiene il solfuro d'etile dev'essere mantenuto freddo e nell'oscurità, e il cannello che conduce il cloro non deve pescare in principio nel liquido etereo. L'operazione dura quattro ore per 15 gr. di solfuro di etile. Stando alla luce diffusa, si svolgono copiosi vapori di acido cloridrico.

Allorquando si vegga che la reazione è a termine, si cessa il cloro, s'induce nell'apparecchio una corrente di gas carbonico, scaldando fra 70 ed 80°, con che è scacciato l'acido cloridrico sciolto nel liquido; dopo ciò si distilla. La bollitura incomincia verso i 150° e cresce verso 230°, al qual punto il prodotto incomincia a decomporsi, sprigionando del gas cloridrico e lasciando un residuo carbonoso. La maggior parte del prodotto si raccoglie fra 163° e 173°.

Così operando Riche ottenne quattro derivati clorosostituiti del solfuro di etile, cioè il solfuro d'etile tetraclorato $(C^2H^3Cl^2)^2S$, analogo coll'ossido di etile tetraclorato di Malaguti; il solfuro di etile essaclorato $(C^2H^2Cl^3)^2S$; l'ottoclorato $(C^2HCl^4)^2S$; finalmente il perclorato $(C^2Cl^5)^2S$.

Solfuro d'etile tetraclorato (biclorato di Riche), $(C^2H^3Cl^2)^2S$. — Questo derivato forma la maggior parte del liquido che passa fra 163 e 172° e si purifica col mezzo della rettificazione. È un liquido di colore giallo chiaro, di odore forte e sgradevole, col punto di bollitura fra 167 e 172°, del peso specifico di 1,547. È decomposto dall'idrogeno e dal protosolfuro di potassio, che danno nascimento a prodotti vischiosi.

Solfuro di etile essaclorato (triclorato di Riche), $(C^2H^2Cl^3)^2S$. — Se il cloro è condotto ad agire sopra il solfuro di etile, tenendo l'apparecchio alla luce diffusa e senza raffreddarlo, se ne ha un liquido che dapprima è bruno, poscia diventa di un giallo cupo, da cui per distillazioni frazionate si ottiene il solfuro d'etile essaclorato. È un liquido oleoso di colore giallo cupo e che bolle fra 189° e 192°.

Solfuro di etile ottoclorato (tetraclorato di Riche), $(C^2HCl^4)^2S$. — Fu già preparato primamente da Regnault, indi ottenuto da Riche fra i prodotti che passano nella distillazione fra 217 e 222° del solfuro di etile clorurato. Si può ottenere in copia e facilmente spingendo una corrente di cloro per lungo tempo ed in grande eccesso nel solfuro di etile, e scaldando in ultimo il liquido tra 60 ed 80°.

Liquido di color giallo e di odore insopportabile, avente un peso specifico di 1,673 a 24°, col punto di bollitura, secondo il Regnault, a circa 160°; nel bollire si scompone parzialmente.

Solfuro di etile perclorato, $(C^2Cl^5)^2S$. — Riche l'ottenne facendo agire il cloro sul solfuro di etile tenuto alla luce diretta. Si forma del cloruro di carbonio C^2Cl^6 e si ha un liquido a cui il detto autore attribuì la formola data di sopra, senza che ne abbia fatto l'analisi.

Prodotti di ossidazione del solfuro di etile. — Dicemmo già in precedenza come l'acido nitrico fumante, e lo stesso acido della densità di 1,2 agendo sul protosolfuro d'etile diano nascimento al dietilesulfane ed all'ossisolfuro di etile, e qui descriveremo questi due prodotti.

Dietilesolfane, $(C^2H^5)^2SO^2 = SO^2\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$. — Per prepararlo si stilla a goccie il protosolfuro di etile nell'acido nitrico fumante, contenuto in istorta col collo a riflusso, e senza fuoco perchè si scalda da sè, durante la reazione. Si svapora a sciloppo il liquido acido, che si rappiglia in cristalli, i quali devono essere purificati col ridiscioglierli nell'acqua calda e facendoli ricristallizzare.

Dalla soluzione alcolica si depone in tavole larghe e sottili appartenenti al tipo clinorombico, scolorite. Si scioglie in 6 p. di acqua, e facilmente nell'alcole. Fondesi a 70°, ma quando è fuso non ridiventa solido che a 50°. Bolle a 248° inalterato; non è decomposto dall'iodio, dall'acido iodidrico, dal percloruro di fosforo, dallo zincoetile, ed in generale dagli agenti di ossidazione; è trasformato in solfuro di etile dall'idrogeno che gli toglie l'ossigeno. Bollito coll'acido nitrico fumante, non si decompone.

Œffele considera il dietilsolfane rispetto all'acido etilsolforoso, come l'acetonio propionico rispetto all'acido propionico:

$$\underbrace{(C^{IV}O)''\left\{\begin{matrix}OH\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{acido propionico}} \qquad \underbrace{(C^{IV}O)''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{acetonio propionico o propionio.}}$$

$$\underbrace{[S^{IV}(O^2)'']''\left\{\begin{matrix}OH\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{acido etilsolforoso}} \qquad \underbrace{[S^{IV}(O^2)'']''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{dietilsolfane.}}$$

In questo caso il solfo è considerato come tetratomico, analogamente a quanto si disse del selenio, di cui si conosce il tetracloruro $SeCl^4$, e conforme a quanto si vedrà pel solfo nei composti di addizione, dei quali si tratta più innanzi.

Ossisolfuro di etile, $(C^2H^5)^2SO$. — Saytzeff lo ottenne collo stillare a goccie il solfuro di etile nel-

Digitized by Google

l'acido nitrico della densità di 1,2. Vi si discioglie perdendo l'odore che gli è speciale; si aggiunge acqua e si svapora in bagno maria per discacciare la eccedenza dell'acido, e riversando acqua a poco a poco acciò, durante l'evaporazione, l'acido non si concentri soverchiamente. Si neutralizza poscia col carbonato di barita per saturare l'acido etilsolforoso formatosi, si svapora a secco e si ripiglia con etere, il quale discioglie l'ossisolfuro di etere e lascia indisciolto l'etilosolfito di barita. Si svapora a secco il liquido etereo, si ridiscioglie il residuo nell'acqua, colla quale insieme si scalda a 160° per distruggere le ultime traccie del sale baritico; si mette a svaporare il liquido, da cui si separa l'ossisolfuro di etile.

È un liquido scilopposo ed incoloro, che si concreta raffreddandolo, nè si volatilizza senza decomporsi. Gli agenti riduttori lo riducono in solfuro di etile; gli ossidanti in dietilsolfane.

Composti per addizione del solfuro di etile. — Œffele avendo scaldato del solfuro di etile coll'ioduro dello stesso, n'ottenne la loro combinazione, per la quale prese nascimento un nuovo composto, contenente l'ioduro di una nuova base, cui diede nome di *trietilsolfina*:

$$\underbrace{S\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{solfuro di etile}} + \underbrace{C^2H^5I}_{\text{ioduro di etile}} = \underbrace{S\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}I}_{\text{ioduro di trietilsolfina.}}$$

Trietilsolfina, $(C^2H^5)^3S$. — Ignota in istato libero, ma può aversi in parecchi composti, cioè in istato di idrato, di nitrato, di solfato, di cloruro, di cloruro platinico e di trietilsolfina.

Idrato di trietilsolfina, $(C^2H^5)^3S,OH$. — L'ioduro di trietilsolfina fatto agire coll'ossido d'argento umido si converte in ioduro d'argento, mentre nel liquido si discioglie l'idrato della base. Si svapora e si secca nel vuoto; l'idrato di trietilsolfina rimane in cristalli trasparenti e deliquescenti. Non è volatile; possiede azione basica potente; opera come un alcali sulla carta probatoria; a somiglianza della potassa, precipita gli ossidi metallici dalle loro soluzioni, e forma cogli acidi di questi dei sali neutri.

Thomsen insegnò di preparare la trietilsolfina con empiere bottiglie di vetro robustissime, della capacità di 400 a 500 cent. cubi, fino a tre quarti, di un miscuglio fatto nelle proporzioni di una molecola di solfuro di etile e di una molecola d'ioduro d'etile, tenendo il solfuro in lieve eccedenza. Si scalda in bagno maria fino a bollitura; in allora si chiudono le bottiglie e si tengono in istufa finchè il liquido sia trasformato in massa solida. Si lava poscia con alcole ed etere misti in parti eguali, e si fa cristallizzare coll'alcole bollente il prodotto e l'ioduro di trietilsolfina, che poi si scompone coll'ossido d'argento.

Cloruro di trietilsolfina, $(C^2H^5)^3S,Cl$. — Si fa agire l'acido cloridrico sull'idrato: il composto è cristallizzato e molto deliquescente.

Cianuro di trietilsolfina, $(C^2H^5)^3S,CAz$. — Ganhe l'ottenne col cianuro d'argento e l'ioduro di trietilsolfina sciolto nell'alcole. Cristallizza in aghetti deliquescentissimi. Bollito colla potassa, o scaldato a 120° con acqua ed alcole, si sdoppia in solfuro di etile, acido propionico ed ammoniaca.

Solfato di trietilsolfina, $[S(C^2H^5)^3]^2SO^4$. — Sale cristallizzabile e deliquescente.

Nitrato di trietilsolfina, $S(C^2H^5)^3,AzO^3$. — Versando del nitrato d'argento nella soluzione acquosa d'ioduro di trietilsolfina, precipita ioduro d'argento, e il nitrato della base rimane nel liquido.

Cloroplatinato di trietilsolfina $[S(C^2H^5)^3Cl]^2PtCl^4$ — Cristallizza facilmente dalla soluzione acquosa in lunghi prismi appartenenti al sistema quadratico. Œffele considera il solfo come tetratomico nella trietilsolfina, e sperò di riuscire, per ossidazione, a trasformarlo in idrato ossigenato $SO(C^2H^5)^3,OH$: non si conosce quali i risultati conseguiti.

Dehn ottenne anche il cloroplatinato di trietilsolfina come prodotto secondario dalla reazione del solfuro d'etile sul bromuro di etilene. Operando a 125° con acqua, si formano solfuro di etilene e bromuro di etile, i quali reagendo insieme e coi corpi primitivi ingenerano varii composti, tra cui la trietilsolfina, derivante dall'addizione del bromuro col solfuro di etile, e che indi precipita in cloroplatinato mediante il cloruro platinico.

Contemporaneamente si forma la *dietil-etilene-solfina*, che si può isolare in istato di cloroplatinato:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2H^5)^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}S,PtCl^4.$$

È diatomica e nasce dall'addizione diretta del solfuro di etilene con due molecole di bromuro di etile.

Cahours produsse la trietilsolfina facendo agire il mercaptano coll'ioduro etilico, od il solfuro etilico coll'acido iodidrico, od anche il mercaptano collo stesso acido iodidrico. Nel primo caso avviene separazione di acido iodidrico e formazione d'ioduro di trietilsolfina secondo l'equazione

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}S}_{\text{mercaptano}} + \underbrace{2\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right.}_{\text{ioduro d'etile}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^3\\I\end{matrix}\right\}S}_{\text{ioduro di trietilsolfina}} + \underbrace{IH}_{\text{acido iodidrico.}}$$

Nel secondo caso si ingenera dell'ioduro di trietilsolfina, più del mercaptano:

$$2(C^2H^5)^2S + IH = S(C^2H^5)^3I + C^2H^5,SH.$$

Anche il mercaptano assorbe rapidamente il gas iodidrico, allorchè si dispone la campanella conte-

Digitized by Google

nente il liquido in bicchiere contenente una mescolanza refrigerante. Avvenuto l'assorbimento, si chiude la campanella colla fiamma della lampada, e poi si immerge in bagno maria bollente per ventiquattr'ore. Si forma del gas solfidrico e si depongono cristalli d'ioduro di trietilsolfina, come dall'equazione

$$3(C^2H^5)^3S + IH = (C^2H^5)^3S,I + 2H^2S.$$

Il bromuro di etile reagisce col solfuro dello stesso come fa l'ioduro, tranne che le cose procedono più lentamente; si forma un bromuro di trietilsolfina, cristallizzabile in aghetti deliquescenti, capaci di formare col tetracloruro di platino un composto cristallizzato in bei prismi di colore arancione.

Il cloruro di etile scaldato per sessant'ore, in bagno maria, entro cannelli chiusi a lampada, insieme col solfuro di etile, non diede origine che a lievi quantità di cloruro di trietilsolfina.

Gl'ioduri di metile e di amile, scaldati in recipienti al bagno maria col solfuro di etile producono combinazioni cristallizzabili analoghe all'ioduro di trietilsolfina, nelle quali una molecola di etile è surrogata da una molecola di etile o di amile.

Bisolfuro di etile, $(C^2H^5)^2S^2$. — Fu primamente trovato da Zeise, indi studiato da Morin, Loewig, Cahours, Muspratt ed altri. È prodotto:

1° Dall'azione del solfo e dell'etilesolfato di potassa sopra il bisolfuro di potassio in soluzione acquosa concentrata;

2° Dalla distillazione dell'ossalato di etile col bisolfuro di potassio;

3° Dalla decomposizione del solfosolfito di etile (che è un prodotto di ossidazione imperfetta del mercaptano operata dall'acido nitrico), operata colla potassa;

4° Dalla distillazione secca dell'etilsolfocarbonato di potassa.

Per prepararlo si distilla in una storta una mescolanza di una parte di etilsolfato di potassa, 2 p. di bisolfuro di potassio (od in contracambio 3 parti di etilsolfato con 2 p. di fegato di solfo) e 5 p. di acqua.

Allorchè la materia comincia ad addensarsi, le si aggiunge nuova acqua e si riprende la distillazione, replicando tante volte finchè insieme coll'acqua che distilla si condensino gocciole oleose. Si versa l'acqua e il bisolfuro d'etile impuro entro un imbuto a chiave e si separa l'un liquido dall'altro, si lava più volte con nuova acqua, separando, e finalmente si secca per più giorni tenendolo sul cloruro di calcio. Per disgiungerlo dai prodotti che l'accompagnano si procede colla distillazione frazionata, raccogliendo nella prima volta ciò che passa prima dei 190°; distillando una seconda volta e raccogliendo ciò che passa prima dei 180°; replicando e tenendo conto di ciò che passa a 151°. Si ottiene per tale maniera la metà all'incirca della materia grezza.

Muspratt trovò migliore di distillare entro un'ampia storta una mescolanza di parti uguali di etilsolfato di calce e di trisolfuro di potassio; lavò più volte con acqua il prodotto oleoso, lo disidratò sul cloruro di calcio e in ultimo lo sottopose a rettificazione.

Il bisolfuro di etile è un liquido oleoso e scolorito, insolubile nell'acqua, o pochissimo solubile, solubilissimo nell'alcole e nell'etere. Ha odore agliaceo molto sgradevole. Ha un peso specifico quasi uguale a quello dell'acqua, di modo che dapprima vi galleggia sopra, indi, dopo di averne assorbito, ricade al fondo. Bolle a 151° e la densità del suo vapore = 4,27. Non agisce sui colori vegetali e non si altera stando all'aria, inalandone il vapore produce mal di capo; ha sapore dapprima pungente, indi dolciguo. Dieci goccie amministrate ad un coniglio v'indussero dei moti convulsivi, dei quali guarì in breve tempo.

È accendibile e arde di fiamma azzurra spandendo dei vapori di acido solforoso.

È decomposto rapidamente dal cloro, in ispecie esponendolo al sole; col bromo forma un composto cristallizzabile, il quale per distillazione si scinde in acido bromidrico ed in un liquido aromatico.

È convertito in acido etilsolforoso dall'acido nitrico concentrato, con formazione di una tenue quantità di acido solforico. È decomposto a caldo dall'acido solforico concentrato con isviluppo di acido solforoso, ed è pure intaccato da una liscivia concentrata alcalina.

Reagisce lentamente coll'ossido di mercurio e si trasforma in una materia gialla. Il bisolfuro di etile sciolto nell'alcole precipita l'acetato di piombo in giallo e il sublimato corrosivo in bianco.

Luckaschewicz, trattando il bisolfuro di etile coll'acido nitrico della densità di 1,2 diluito con un volume di acqua, vide deporsi un olio bruno che fece bollire con acqua fino a decolorazione. Seccatolo poscia sul cloruro di calcio, n'ebbe un liquido della formola $C^4H^{10}S^2O^2 = (C^2H^5)^2S^2O^2$, al quale diede il nome di *ossibisolfuro di etile*. È un liquido incoloro, limpido, di odore agliaceo, solubile nell'alcole e nell'etere, incristallizzabile per raffreddamento; distillabile inalterato col vapore di acqua, e che nel bollire da solo si scompone. È solubile nell'acido nitrico concentrato, d'onde l'acqua lo fa deporre di nuovo; tuttavolta scaldandone ad ebollizione la soluzione nitrica si converte in acido solfoetilico. Lo zinco e l'acido solforico lo trasformano in mercaptano.

Kopp, Loewig e Weidmann l'avevano già ottenuto dall'ossidazione del mercaptano e chiamatolo *solfito solfetilico*.

Mueller fece agire il solfo col bisolfuro di etile a 150° e n'ebbe un olio giallastro, alterabile per distillazione. Tuttavolta la distillazione può essere effettuata mediante il vapore di acqua, ed il prodotto ottenuto è *trisolfuro di etile*.

Digitized by Google

Trisolfuro di etile, $(C^2H^5)^2S^3$. — Fu preparato per la prima volta da Cahours, insieme col bisolfuro, distillando una mescolanza di etilsolfato e di pentasolfuro di potassio. Mueller ad ottenerlo distillò una mescolanza di fegato di solfo e di solfoetilato di potassio, e scaldò il prodotto con solfo a 150° entro cannello chiuso; in ultimo distillò con vapore di acqua o con alcole.

È un liquido pesante ed oleoso che reagisce col cloro e coll'acido nitrico come fa il bisolfuro di etile.

Agitato col mercurio perde lentamente un atomo di solfo; così fa, e più rapidamente, colla tornitura di rame operando a 150°, e colla potassa acquosa: la potassa alcolica pare che agisca diversamente. Stemperato in acqua ed aggiungendovi acido nitrico fumante, un atomo di solfo si converte in acido solforico e si forma dell'acido etilsolforico: l'ossido di argento gli toglie pure un atomo di solfo e ne produce dell'acido etilsolforico. Scaldato col cianato di potassio ingenera solfocianato potassico e bisolfuro di etile; col mercaptano non reagisce; neppure a 150°.

Pentasolfuro di etile, $(C^2H^5)^2S^5$. — Loewig l'avrebbe ottenuto col mescere una soluzione alcolica di ossalato di etile e una soluzione alcolica di pentasolfuro di potassio. Ne precipita una materia bianca fusibile, solubilissima nell'alcole, di sapore acre, accensibile con fiamma azzurra che spande vapori solforosi. Loewig non lo analizzò, ed avendone determinata la composizione per congettura, si è incerti se abbia colto nel vero.

Seleniuri di etile. — Si hanno due composti seleniati d'etile, uno de' quali corrisponde all'alcole o idruro di ossido d'etile, e l'altro all'etere od ossido d'etile, nei quali l'ossigeno è sostituito dal selenio.

Selenidrato di etile o mercaptano seleniato, C^2H^5Se,H. — Si prepara saturando una soluzione acquosa di potassa con gas acido selenidrico in apparecchio pieno d'idrogeno, e distillando la soluzione di seleniuro di potassio con solfoetilato di potassa concentrato, e procurando che l'aria sia esclusa al possibile dall'apparecchio. Dapprima si svolge del gas acido selenidrico, indi dell'acqua, insieme con un liquido pesante, giallo e di odore intollerabile. Si separa il liquido dallo strato acquoso, si fa digerire con cloruro di calcio per disidratarlo e si distilla in altro apparecchio, raccogliendo dapprima il selenidrato d'etile che passa in precedenza essendo più volatile, indi il seleniuro d'etile che passa più tardi. Si rettifica frazionatamente il primo prodotto, tenendo conto della prima parte che distilla, la quale è di selenidrato di etile. Anche per queste rettificazioni fa d'uopo che si eviti il contatto dell'aria.

È un liquido chiaro, trasparente, scolorito, più pesante dell'acqua, insolubile in essa e solubile nell'alcole. Bolle al di sotto di 100° spandendo un odore repugnante al sommo, che somiglia a quello dei composti cacodilici.

È accensibile e arde di fiamma splendente e luminosa, svolgendo de' fumi bianchi e densi di acido selenioso, e vapori rossi di selenio. Facendolo passare in vapore per una canna scaldata al rosso scuro si decompone con separazione di selenio.

Quando si mesce col clorato di potassa e vi si aggiunge dell'acido cloridrico piglia fuoco e scoppia con violenza. Taluno afferma che l'acido nitrico ed il cloro umido giungano a scomporlo con azione ossidante compiuta; altri che l'azione ossidante non va fino all'ultimo termine.

Il rame scaldato al rosso lo decompone per intero quando vi è condotto in vapore, formando del seleniuro di rame cristallizzato, sprigionando un odore che è simile a quello della benzina e facendo deporre un poco di carbone.

Il selenidrato d'etile si scalda con fischio in contatto dell'ossido di mercurio. Svolge calore e dà origine ad una sostanza gialla, di facile fusione, solubile nell'alcole bollente, da cui si separa nel raffreddare in istato amorfo.

In soluzione alcolica il selenidrato d'etile produce un precipitato giallo nella soluzione di bicloruro di mercurio.

Seleniuro di etile o selenetile od etere selenidrico, $C^4H^{10}Se=(C^2H^5)^2Se$. — Fu studiato da Loewig, da Siemens, da Joy e da Rathke. Loewig lo preparò mescolando del seleniuro di potassio polverizzato con etere ossalico puro in modo da formare una pasta densa, scaldando a blando calore in istorta per qualche ora, e poscia distillando lentamente. Joy preferì di far reagire il seleniuro di potassio col solfovinato di potassa. A quest'effetto si fa sciogliere dell'idrato potassico in quattro volte il volume di acqua e si divide la soluzione in due parti uguali; nella prima si fa giungere del gas selenidrico fino a soprassaturazione, indi gli si mesce l'altra metà del liquido alcalino. Il gas selenidrico si ottiene facendo agire l'acido cloridrico sopra il seleniuro di ferro preparato colla fusione di parti uguali di ferro e di selenio in una storta di vetro. La saturazione della potassa col gas selenidrico dev'essere fatta in apparecchio pieno d'idrogeno, poichè senza di ciò si avrebbe decomposizione dell'acido selenidrico. Per una parte di selenio occorrono due parti d'idrato potassico e quattro parti di solfovinato od etilsolfato di potassa.

Ottenuta la soluzione del seleniuro di potassa, si mesce con soluzione concentrata del solfovinato e si distilla rapidamente, finchè insieme coll'acqua passino goccioline oleose di seleniuro di etile.

Siemens osservò che il seleniuro d'etile si produce

Digitized by Google

eziandio in tenue quantità, insieme col selenidrato d'etile, allorchè si distilla una mescolanza di etilsolfato di calce e di protoseleniuro di potassio.

Rathke trovò che per la reazione tra il seleniuro di potassio e l'etilsolfato dello stesso metallo ad ottenere il seleniuro di etile, è difficile che si abbia il seleniuro alcalino privo di biseleniuro, senza di che il prodotto non riesce puro. Volendo ridurre il selenito di potassa col mezzo del carbone, si ha del biseleniuro a cagione dell'umidità contenuta con pertinacia dal carbone. Per evitare l'inconveniente, trovò opportuno di mescolare seleniuro di fosforo Ph^2Se^3 con una soluzione concentrata di potassa caustica e di solfovinato di essa; l'alcali decompone il seleniuro in fosfato ed in seleniuro di potassio, il quale reagisce coll'etilsolfato, e il prodotto distilla col vapore di acqua. Contiene un poco di biseleniuro che si può separare col mezzo della distillazione frazionata, poichè il primo bolle tra 107 e 108° ed il secondo a 186°.

Rathke lo descrive come un liquido incoloro, di odore non ispiacevole: se pertanto trovasi detto dagli autori precedenti che ha odore intollerabile ed è giallognolo, ciò deriva dal non essersi ottenuto mai privo di biseleniuro. È più pesante dell'acqua, nella quale non si discioglie. È infiammabile, e nell'ardere spande vapori rossi di selenio.

Quando s'irrora con acido nitrico dà nascimento al nitrato di selenetile, la cui soluzione trattata con acido cloridrico forma un liquido incoloro che precipita ed è cloruro di selenetile $(C^2H^5)^2SeCl^2$. Se contiene biseleniuro si produce un corpo cristallizzato.

Joy trovò che si comporta come un radicale composto diatomico, d'onde si inferisce che il selenio sia tetratomico, supposizione la quale è avvalorata dal fatto che si conosce un tetracloruro di selenio $SeCl^4$.

Combinazioni del seleniuro di etile. — Si ha notizia del nitrato, del cloruro, dell'ossicloruro, del bromuro e dell'ioduro di selenetile.

Nitrato di selenetile,

$$Se^{IV}\begin{cases}OAzO^2\\(C^2H^5)^2\\OAzO^2\end{cases}=(C^2H^5)^2Se(AzO^3)^2.$$

Si prepara facendo sciogliere il seleniuro d'etile nell'acido nitrico di media concentrazione; si svolgono in una quantità considerevole dei vapori nitrosi. Fino ad ora si ottenne in istato secco, poichè, qualora si voglia spingere troppo innanzi l'evaporazione del liquido concentrato, incomincia a decomporsi.

Cloruro di selenetile,

$$Se^{IV}\begin{cases}Cl\\(C^2H^5)^2\\Cl\end{cases}=(C^2H^5)^2SeCl^2.$$

Si ottiene versando dell'acido cloridrico nella soluzione di nitrato di selenetile; il liquido diventa lattiginoso e subito dopo depone goccioline oleose di selenetile.

È un liquido trasparente, chiaro, di colore giallognolo e più pesante dell'acqua. Quando è puro è privo d'odore o quasi.

È alquanto solubile nell'acqua, meglio nell'acido cloridrico, per cui occorrono precauzioni speciali nel prepararlo. Coll'analisi se ne trassero 33,87 per 100 di cloro, mentre la formola condurrebbe a 34,9.

Lasciato per un certo tempo nel liquido in cui fu prodotto e che contiene dell'acido cloridrico e dell'acido nitrico, dà origine ad un *corpo cristallizzato*, la cui natura fino ad ora non potè essere determinata. All'analisi fornì 13,68 per 100 di carbonio; 4,298 per 100 d'idrogeno; 20,05 per 100 di cloro: contiene adunque 4 atomi di carbonio in cambio di 2 di cloro. Sembra che possegga le qualità di un acido, perchè ingenera coll'ammoniaca una materia cristallina, d'onde l'ammoniaca è spostata dalla potassa e d'onde l'acido cloridrico separa del cloruro di selenetile; reazioni le quali paiono dimostrare che in certe condizioni l'ammoniaca non vi produsse dell'ossicloruro di selenetile. È un composto che si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcole, senza che ne rimanga inalterato.

Ossicloruro di selenetile,

$$\begin{matrix}Se^{IV}\\Se^{IV}\end{matrix}\begin{cases}Cl\\(C^2H^5)^2\\O''\\(C^2H^5)^2\\Cl\end{cases}=Se^2(C^2H^5)^4Cl^2O.$$

Il cloruro di selenetile si scioglie facilmente nell'ammoniaca, e dà origine a cloridrato d'ammoniaca ed all'ossicloruro di selenetile. Si svapora il liquido a secco e si esaurisce coll'alcole assoluto, il quale è capace di sciogliere l'ossicloruro di selenetile, senza che s'impadronisca del sale ammoniaco.

Dalla soluzione alcolica cristallizza in cubi incolori, di grande splendore, e che spesse volte sono uniti a forma di stella. Trattato in soluzione coll'acido cloridrico, se ne separa del cloruro di selenetile in goccioline oleose; coll'acido solforoso ne precipita una mescolanza fetida di selenetile e di cloruro di selenetile, secondo l'equazione:

$$\underbrace{Se(C^2H^5)^2Cl^2,Se(C^2H^5)^2O}_{\text{ossicloruro di selenetile}}+\underbrace{SH^2O^3}_{\text{ac. solforoso}}=\underbrace{Se(C^2H^5)^2Cl^2}_{\text{cloruro di selenetile}}+\underbrace{Se(C^2H^5)^2}_{\text{selenetile}}+\underbrace{SH^2O^4}_{\text{ac. solforico}}.$$

Bromuro di selenetile. — S'ingenera tra l'acido bromidrico e il nitrato di selenetile, ed ha l'aspetto di un olio di colore giallo cedrino.

Ioduro di selenetile, $Se^{IV}\left\{\begin{matrix}I\\(C^2H^5)^2\\I\end{matrix}\right.=Se(C^2H^5)^2I^2$.

— Si prepara coll'acido iodidrico e il nitrato, ovvero il cloruro di selenetile in soluzione.

Liquido nero, di splendore semimetallico, inodoro, non solidificabile a 0°, più pesante dell'acqua e somigliante nell'aspetto al bromo.

Il bromuro e ioduro di selenetile si sciolgono facilmente nell'ammoniaca e danno origine ad un ossibromuro e ad un ossioduro di selenetile che per anco non furono studiati.

Trietilselenina. — Cahours, facendo agire il seleniuro di etile sull'ioduro dello stesso, ottenne la trietilselenina, analoga alla trietilsolfina, ma che poscia non descrisse, per cui dedusse che anche il selenio è tetratomico, come si dimostra tetratomico il solfo in uguali circostanze. Rathke l'ebbe in istato di cloruro, combinato col cloruro di zinco e col cloruro di platino.

Prese il cloruro di selenetile, $(C^2H^5)^2SeCl^2$, l'aggiunse ad una soluzione eterea di zincoetile; ne nacque una reazione vivissima senza sprigionamento di gas, colla formazione di un solo prodotto, cioè di un corpo bianco, solido, solubile nell'acqua, d'onde cristallizzò in laminette sottili, insolubile nell'alcole ed avente a formola $[(C^2H^5)^3SeCl]^2,ZnCl^2$: era adunque un cloruro doppio di zinco e di trietilselenina, analoga alla trietilsolfina.

Quando si aggiunge dell'iodio al doppio cloruro, se ne separa un olio denso e nero che sembra un perioduro od un cloroioduro; gli alcali e gli agenti riduttori lo scolorano; non si scioglie che scarsamente nell'alcole e nell'etere.

Il cloruro di trietilselenina forma col cloruro di platino un composto doppio, cristallizzato bene.

Tellururi di etile. — Sono noti il prototellururo di etile ed il bitelluruo; il primo assai meglio del secondo. Quanto al *telluridrato di etile* o mercaptano tellurato, fino ad ora non fu possibile che si ottenesse. Mallet tentò invano di prepararlo distillando una mescolanza di etilosolfato di barita in soluzione col tellururo di potassio pure disciolto, in apparecchio pieno d'idrogeno, poichè dalla reazione non gli risultò che un misto di prototellururo e di bitelluruo di etile.

Prototelluruo di etile o telluretile, od etere telluridrico, $(C^2H^5)^2Te$. — Le cognizioni intorno a questo composto si devono principalmente agli studii di Woehler e di Mallet.

Per prepararlo si distilla del telluruo di potassio coll'etilosolfato di potassa. Ad avere il telluruo si calcina una mescolanza di una parte di tellurio in polvere con 10 parti di tartaro grezzo incarbonito, operando entro storta di porcellana, non potendosi in crogiuolo, perchè il prodotto sarebbe piroforico. Al collo della storta si connette un cannello di vetro piegato ad angolo retto, e si scalda a rovente per tre o quattro ore, cioè tanto tempo quanto occorre perchè cessi lo sviluppo dell'ossido di carbonio. A tal punto si fa entrare l'estremo aperto del cannello nel collo di un ampio fiasco pieno di anidride carbonica, acciò l'aria non rientri nella storta durante il raffreddamento, affine di escludere l'ossigeno. Si lascia che la storta si raffreddi, e, compiuto il raffreddamento, vi si versa la maggior parte di una soluzione concentrata di etilosolfato di potassa (3 o 4 parti del sale solido per 1 parte del telluro impiegato) che dev'essere stata preparata con acqua priva d'aria per bollitura. Si tura tosto accuratamente, e si scalda per qualche tempo tra 40 e 50° agitando di continuo. Si forma un liquido di colore porporino, che si versa in un pallone pieno di anidride carbonica, e sulla materia indisciolta si riversa un altro poco di soluzione di etilosolfato di potassa, tenuta in disparte a posta, poi si richiude e si ripete la digestione. In tutte queste operazioni fa sempre d'uopo che si impedisca l'introdursi dell'aria e però che si mantengano pieni i recipienti di gas acido carbonico. I liquidi delle due digestioni uniti insieme devono essere distillati in una corrente del detto acido carbonico mantenendo una blanda bollitura. Il pallone si empie di vapori gialli di telluruo di etile, il quale distilla insieme con acqua, sotto cui si condensa in gocciole oleose e pesanti. In ultimo, dopo che passarono i $^5/_6$ del telluruo di etile succede una piccola quantità di bitelluruo, che differisce dal precedente per essere meno volatile, più denso e di colore rosso scuro.

Il telluruo di etile è un liquido di colore rosso-giallastro scuro, più pesante dell'acqua e col punto di bollitura poco al dissotto di 100°. Ha odore forte, molto durevole e spiacente al sommo, simile a quello del solfuro di etile e dell'idrogeno tellurato. Si crede molto venefico. È lievemente solubile nell'acqua; il suo vapore è di un giallo cupo.

È molto infiammabile e arde di fiamma bianca e splendente orlata di azzurro; nell'ardere svolge copiosi fumi bianchi di anidride tellurosa. Sotto l'acqua rimane inalterato, ma tenuto all'aria si copre di una pellicella giallognola che indi imbianca, e va crescendo tanto che si converte in una massa polverosa bianca. Esponendolo al sole l'ossidazione è più rapida, con isprigionamento di vapori fumosi; se è contenuto in recipiente pieno d'ossigeno s'accende spontaneamente. È disciolto dall'acido nitrico con uno sviluppo violento di vapori rutilanti, e la soluzione trattata con acido cloridrico acquoso depone un olio scolorito e pesante.

Il telluruo di etile possiede le proprietà di un radicale diatomico, poichè si combina col cloro, coll'ossigeno, col solfo e coi residui acidi, nelle pro-

Digitized by Google

porzioni di due atomicità, ingenerando dei sali. Da ciò, come dal conoscimento del tetracloruro $TeCl^4$, si trasse argomento per affermare che il telluro è tetratomico.

Ossido di telluretile, $(C^2H^5)^2Te,O$. — Non fu ottenuto mai in istato di purezza, perchè, nell'atto in cui si separa, si decompone parzialmente. Si prepara per più maniere:

1° Per l'ossidazione diretta all'aria del tellururo di etile in soluzione alcolica: occorre troppo tempo, perchè sia un metodo da preferire agli altri.

2° Trattando il cloruro di telluretile coperto di acqua con ossido di argento precipitato di fresco. L'azione succede immediata con isviluppo di calore, e si forma cloruro metallico. Il liquido feltrato è una soluzione acquosa di ossido di telluretile priva di argento e di cloro, che svaporata a blando calore fornisce una massa concreta e bianca, avente un carattere manifesto di cristallizzazione.

3° Si fa digerire dell'ossicloruro di telluretile di ossido d'argento umido: il liquido feltrato non è ben chiaro, perchè intorbidato dall'ossido d'argento in eccesso che attraversa il feltro. Si svapora a bagno maria fino a consistenza sciloppo sa, con che si svolge una tenue quantità di telluretile e la materia indisciolta annerisce. Si allunga lo sciloppo con acqua e si ottiene un liquido che feltra limpido; svaporando questo spande odore di telluretile, e quando è presso a consistenza sciloppo sa diviene effervescente ad un tratto con isvolgimento di anidride carbonica già assorbita dall'aria.

4° Si versa una soluzione acquosa e saturata a caldo di barita in una soluzione di solfato di telluretile; si separa con acido carbonico la barita eccedente e disciolta, si scalda il liquido ad espellere l'acido carbonico, si feltra, si svapora a bagno maria fino a consistenza sciloppo sa; durante l'evaporazione si svolge del telluretile, e ad un certo punto succede l'effervescenza, la quale avviene pure allorchè s agita la materia raffreddata. Il residuo sciloppo so dà segni di cristallizzazione.

L'ossido cristallino preparato da Mallet col primo o col secondo processo si scompone quando è scaldato in campanella, con isprigionamento di telluro libero e di una materia oleosa di odore offensivo. È accensibile e arde all'aria colla fiamma azzurra del telluro. In soluzione manifesta la reazione di un alcali; trattato coll'acido cloridrico ingenera del cloruro di telluretile in gocciole oleose e scolorite; coll'acido nitrico produce un sale cristallizzato.

L'anidride solforosa lo decompone facendone separare del tellururo di etile in goccioline rosse. Il bicloruro di platino ne precipita in giallo la soluzione acquosa, ed il bicloruro di mercurio la precipita in bianco. Il cloruro d'ammonio in soluzione alquanto concentrata svolge ammoniaca per opera dell'ossido di telluretile e ingenera un cloruro doppio di ammonio e di telluretile.

Cloruro di telluretile,

$$Te(C^2H^5)^2Cl^2 = Te^{IV}\begin{cases} Cl \\ (C^2H^5)^2. \\ Cl \end{cases}$$

Per prepararlo si mesce con acido cloridrico concentrato una soluzione di nitrato di telluretile che sia senza grande eccesso di acido nitrico. La mescolanza si fa lattiginosa, indi a poco a poco si raccoglie al fondo il cloruro coll'aspetto di un olio pesante. Si lava con acqua, sebbene vi sia alquanto solubile, e si scioglie nell'acido cloridrico concentrato, da cui si riottiene in gocciole oleose allorquando si svapora a blando calore (Mallet).

Woehler lo preparò con aggiungere dell'acido cloridrico ad una soluzione di solfato o di ossicloruro di cloretile, ovvero coll'acido solforico versato in una soluzione dell'ossicloruro.

Ha l'aspetto di un olio scolorito e trasparente, più grave dell'acqua, di odore sgradevole. Può essere distillato senza decomposizione, quantunque il suo punto di bollitura sembri molto elevato, poichè distillandolo con acqua passa con molta lentezza. È decomposto dall'ossido di argento umido, che lo trasforma in ossido di telluretile.

Ossicloruro di telluretile,

$$[Te(C^2H^5)^2]^2OCl^2 = \begin{matrix} Te^{IV}\begin{cases} Cl \\ (C^2H^5)^2 \\ O'' \end{cases} \\ Te^{IV}\begin{cases} (C^2H^5)^2 \\ Cl. \end{cases} \end{matrix}$$

Si forma allorchè si aggiunge dell'ammoniaca caustica o della potassa alla soluzione del cloruro e indi si svapora fino a cristallizzazione. È meglio adoperare l'ammoniaca, perchè, quand'anche in eccesso, non decompone il prodotto, il quale cristallizza facilmente allorchè tutta l'ammoniaca è dissipata. L'acqua madre contiene del cloruro di potassio o del sale ammoniaco, secondochè si adoperò o l'uno o l'altro alcali.

Cristallizza in prismi di sei faccie, incolori, splendenti e poco solubili nell'acqua fredda, solubili coll'alcole; dalla soluzione alcolica e calda si riottiene in bei cristalli per raffreddamento. È meglio solubile nell'acqua ammoniacale che nell'acqua pura. Scaldandolo si fonde e si decompone con sobbollire vivace e sprigionamento di un gas infiammabile e fetido che contiene del telluro, di vapori di telluretile, e lasciando un residuo di telluro libero. In soluzione acquosa ingenera coll'acido cloridrico del cloruro di telluretile oleoso; coll'acido solforico produce il detto cloruro e solfato di telluretile che rimane disciolto; coll'anidride solforosa forma un olio pesante e giallo, il quale è un miscuglio di cloruro di telluretile e di telluretile libero.

gitized by Google

Bromuro di telluretile, $Te^{i}(C^{2}H^{5})^{2}Br^{2}$. — Olio inodoro giallo e densissimo, ingenerato dall'azione dell'acido bromidrico aggiunto ad una soluzione di nitrato di telluretile.

Ossibromuro di telluretile, $[Te^{iv}(C^{2}H^{5})^{2}|^{2}OBr^{2}$. — Si forma dal bromuro sciolto nell'ammoniaca, e cristallizza in prismi scoloriti e splendenti, che sono isomorfi con quelli dell'ossicloruro.

Ioduro di telluretile, $Te^{iv}(C^{2}H^{5})^{2}I^{2}$. — Si ottiene aggiungendo dell'acido iodidrico ad una soluzione di nitrato, ossicloruro, od ossibromuro di telluretile, ovvero con acido cloridrico in eccesso e il cloruro di telluretile. Si depone coll'aspetto di un bel precipitato giallo d'arancio, che lavato e seccato rimane in una polvere del detto colore. È fusibile sotto l'acqua a 50°, formando un liquido rosso-giallognolo e pesante, il quale si concreta nel raffreddare in una massa cristallina giallo-rossigna opaca, composta di lamine fogliacee piccole e di facile clivatura come è la mica. Si scioglie lievemente nell'acqua e molto più facilmente nell'alcole bollente, da cui si depone in lunghi prismi sottili di un giallo arancio. Scaldandolo a secco si decompone al punto di fusione, svolgendo un olio giallo-rossigno e un sublimato nero con residuo di telluro libero.

Se nel prepararlo si adopera una soluzione di acido iodidrico bruno, cioè con iodio libero, il precipitato è di un rosso di sangue e si fonde in un liquido rosso nero che si rappiglia nel raffreddare in massa cristallina di ampie lamine, che si crede un ioduro di telluretile più ricco d'iodio del precedente.

Ossioduro di telluretile, $[Te^{iv}(C^{2}H^{5})^{2}]^{2}OI^{2}$. — Si ottiene collo sciogliere l'ioduro nell'ammoniaca, e lasciando che il liquido svapori spontaneamente. Mentre l'ammoniaca si dissipa, cristallizza in prismi trasparenti, di colore giallo pallido, isomorfi con quelli dell'ossicloruro e dell'ossibromuro. Esponendoli all'aria si colorano di un giallo arancio, e particolarmente se contenga de' vapori acidi. Lievemente si sciolgono nell'acqua pura, più copiosamente nell'ammoniacale. Aggiungendo dell'acido cloridrico alla loro soluzione acquosa, ne precipita un olio pesante, di un rosso gialligno, che è una mescolanza di cloruro e d'ioduro di telluretile. L'acido solforico ne precipita un ioduro giallo d'arancio; e l'acido cloridrico aggiunto al liquido feltrato ne fa deporre del cloruro scolorito.

L'acido solforoso precipita dalla detta soluzione acquosa dell'ossioduro una mescolanza semisolida, facilmente fusibile, di telluretile e d'ioduro dello stesso.

Fluoruro di telluretile. — L'acido fluoridrico lo ingenera allorchè si versa in una soluzione acquosa di ossicloruro di telluretile; ne precipita del cloruro di telluretile, mentre rimane nel liquido una soluzione contenente una combinazione di fluoro col telluretile, la quale cristallizza per evaporazione, e d'onde l'acido cloridrico fa deporre del cloruro. L'acido fluoridrico non dà precipitato col nitrato di telluretile.

Si può ottenere il fluoruro coll'ossido di telluretile e l'acido fluoridrico: è un composto cristallizzabile e solubilissimo. Non si conosce l'*ossifluoruro*.

Cianuro di telluretile. — Ignoto, dacchè non si riuscì a prepararlo nè ponendo a reagire l'acido cianidrico coll'ossido di telluretile, e neppure coll'ossicloruro.

Solfuro di telluretile, $(C^{2}H^{5})^{2}S$. — Quando si fa gorgogliare una corrente di acido solfidrico nella soluzione del nitrato, ne precipita un corpo di un giallo arancio (altri dicono rosso), fusibile in gocciole nere. È probabilmente il solfuro di telluretile.

Solfato di telluretile,

$$[Te(C^{2}H^{5})^{2}]^{2},H^{2}SO^{4} = 2[Te(C^{2}H^{5})]\left\{\begin{matrix}(SO^{2})'' \\ (HO)^{2}.\end{matrix}\right.$$

Si può ottenere dalla reazione tra il telluretile in soluzione, l'acido solforico diluito ed il perossido di piombo, o meglio con aggiungere a goccie una soluzione di solfato d'argento neutra, satura a calda ad una soluzione di ossicloruro di telluretile, finchè apparisca un precipitato di cloruro d'argento. Si feltra il liquido e si concentra; ed il sale cristallizza in prismi incolori.

È facilmente solubile nell'acqua, ed in soluzione arrossa il tornasole; trattato in soluzione col cloruro di bario, si forma del solfato di barita e si rigenera l'ossicloruro di telluretile. Seccato a 100° fornisce 15,1 di SO^{3}; scaldato in campanella, purchè secco, svolge del telluretile, del gas e dà un residuo di telluro libero.

Facendo gorgogliare nella soluzione una corrente di anidride solforosa, si produce un corpo oleoso, di odore fetido.

Nitrato di telluretile,

$$Te(C^{2}H^{5})^{2}(AzO^{3})^{2} = Te^{iv}\left\{\begin{matrix}OAzO^{2} \\ (C^{2}H^{5})^{2} \\ OAzO^{2}.\end{matrix}\right.$$

Si fa sciogliere il telluretile nell'acido nitrico di mediocre concentrazione e si svapora fino a secco a blanda temperatura; rimane come residuo il sale in massa bianca e cristallina.

È solubile perfettamente nell'acqua. Scaldandolo deflagra come fa la polvere da artiglierie. Gli alcali non inducono precipitato nella sua soluzione, perchè l'idrato di telluretile è solubile; l'acido solforoso vi esercita un'azione riduttrice e ne precipita del tellururo di etile in goccioline di un rosso cupo. L'idrogeno solforato determina un precipitato di colore arancio che sarebbe il solfuro di telluretile.

Ossalato di telluretile,

$$2[Te(C^{2}H^{5})^{2}]^{2},C^{2}H^{2}O^{6} = 2[Te(C^{2}H^{5})^{2}]\left\{\begin{matrix}(C^{2}O^{2})^{2}'' \\ (HO)^{2}.\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

Si prepara per digestione dell'ossicloruro di telluretile in polvere con ossalato di argento in eccesso ed acqua. Si feltra il liquido, che depone il sale in prismetti uniti a gruppi. È poco solubile nell'acqua ed arrossa il tornasole. Al calore si fonde, sobbolle, svolge vapori di telluretile, e fornisce un sublimato cristallino ed un residuo di telluro libero.

Trietiltellurina, $Te(C^2H^5)^3$. — Cahours, volendo riconoscere se i tellururi di metile e di etile si comportassero come i solfuri corrispondenti, ottenne la trimetiltellurina solubile nell'acqua e di forte reazione alcalina, come pure la trietiltellurina, della quale però non descrisse le proprietà. Fece agire l'ioduro di metile sul tellururo dello stesso e l'ioduro di etile sul tellururo.

ETILE-ALLILE $(C^5H^{10})'' = C^2H^5, C^3H^5$ (*chim. gen.*). — È un isomero dell'amilene, che fu ottenuto da Wurtz collo scaldare in bagno maria dell'ioduro di allile con una quantità equivalente di zincoetile.

L'operazione si eseguisce entro canne di vetro robustissime e sigillate a lampada, colla mescolanza dei due liquidi che non occupi oltre ad $^1/_3$ della capacità. La reazione succede immediatamente; si depone dell'ioduro di zinco che forma una specie di intonaco bianco sulla parete interna della canna; rimane un liquido leggiero ed incoloro, mentre vi è una quantità notevole di gas condensato nello spazio non occupato dal liquido. Acciò le cose procedano regolarmente, fa d'uopo che l'ioduro di allile sia stato preparato con molta accuratezza, seguendo il processo descritto da Berthelot. Si mantiene la canna nel bagno maria per 24 ore e si continua eziandio qualora la posatura dell'ioduro di zinco andasse crescendo; si toglie dal bagno, si lascia raffreddare, si circonda di una mescolanza frigorifera e si apre la punta colla fiamma ferruminatoria. N'esce un torrente di gas con istrepito, e, questo uscito, si distilla la parte liquida dalla canna stessa, che si immerge in bagno maria a cui sia stato aggiunto un tubo piegato ad angolo acuto, e il cui braccio maggiore deve discendere entro un palloncino circondato di ghiaccio e sale. Fra 30° e 40° passa dell'etilene, del propilene, dell'etile-allile in copia e dell'idruro dello stesso; al dissopra di 50° si raccoglie un liquido iodato, che contiene del diallile e che, scaldato col sodio, fornisce una nuova quantità di etile-allile. A 100° una parte del liquido rimane non distillata, e consta di idrocarburi condensati, fra cui uno di amilene e varii carburi meno idrogenati.

Si tratta col bromo a freddo la porzione che passò al dissotto di 50°, e se ne ha il bibromuro $C^5H^{10}Br^2$, che distilla verso i 180°.

Si fa agire l'acetato d'argento sul bibromuro dell'etile-allile, con che si ottiene un acetato il quale, saponificato colla potassa in polvere, fornisce un isomero dell'amil-glicole $C^5H^{12}O$. Se in cambio della potassa in polvere si usa della potassa alcolica, il bibromuro fornisce del bromuro di potassio ed un isomero dell'amilene bromato, C^5H^9Br; ma se si scalda col sodio, rigenera l'etile-allile.

L'idrocarburo che distilla al dissotto di 40° si combina coll'acido iodidrico, purchè sia scaldato con esso in recipiente chiuso, e dà nascimento all'iodidrato di etile-allile $C^5H^{11}I$, il quale è isomero dell'iodidrato d'amilene e dell'ioduro d'amile, bolle verso 146° sotto la pressione di 0m,763, cioè 17° più alto dell'iodidrato d'amilene; ha la densità di 1,537 a 0° e di 1,5219 a 11°.

Se aggiungasi all'iodidrato di etile-allile una quantità equivalente di acetato d'argento stemperato nell'etere anidro e che si distilli dopo 24 ore, si svolge un poco di etile-allile e si raccoglie al dissopra di 100° un liquido acido contenente l'acetato di etile-allile isomero coll'acetato di amile. Si lava con soluzione di carbonato di soda, si secca col cloruro di calcio e si distilla fra 133° e 135°. Possiede un odore gradevole diverso da quello dell'acetato di amile; ha la densità di 0,9222 a 0°; è sdoppiato dalla potassa concentratissima, scaldando a 120°, in acetato di potassa ed in un alcole $C^5H^{12}O$, il quale è isomero coll'alcole amilico e coll'alcole pseudo-amilico, e forse non differisce dall'alcole isoamilico di Friedel.

È un liquido che bolle a 120° sotto la pressione di 0m,759; ha la densità di 0,8249 o 0,8260 a 0°; è insolubile nell'acqua. Ossidandolo col permanganato di potassa dà origine ad un acetone $C^5H^{10}O$, che bolle verso 103°, ed è isomero del metile-butirrile.

Wurtz attribuisce all'etile-allile la seguente formola di costituzione: $CH^3, CH^2, CH^2, CH, CH^2$, ed all'alcole corrispondente la formola

$$CH^3, CH^2, CH^2, CH(OH), CH^2.$$

ETILE-AMILE, $C^7H^{16} = C^2H^5, C^5H^{11}$ (*chim. gen.*). — Si ottiene dalla decomposizione di 60 parti di ioduro di etile, 70 parti d'ioduro di amile e 14 parti di sodio, operando entro pallone cui è connesso un tubo dritto mantenuto freddo da una corrente di acqua, di modo che i vapori che si vanno sprigionando si possono ricondensare e ricadono nel pallone. La reazione incomincia a freddo e seguita svolgendo del calore: tuttavolta, perchè si compia, fa d'uopo che alla fine si scaldi alquanto. L'operazione può essere continuata aggiungendo una quantità uguale alla prima degl'ingredienti, ed allorchè sia a termine, si distilla il prodotto in bagno d'olio, tenendo a parte ciò che passa a 120°. Al liquido ottenuto per tal modo si aggiunge del sodio in eccesso e si scalda a 120° in canna robusta di vetro sigillata a lampada. Si ridistilla frazionatamente il nuovo prodotto, raccogliendo ciò che passa tra 87 ed 89°.

L'etile-amile è un liquido che bolle tra 87°,5 e 89°,5. Ha la densità di 0,7089 a 0°, ed il suo vapore ha la densità di 3,522. È lievemente intaccato dal pentacloruro di fosforo, quando si scalda a bollitura; scaldando entro tubo chiuso, la decomposizione succede assai maggiore, ma non ne furono esaminati i prodotti.

Schorlemmer ottenne dall'azione del cloro sull'etile-amile un cloruro identico con quello che si forma dall'idruro di eptile, e trasformabile in derivati eptilici. Dunque l'etile-amile e l'idruro di eptile non sono diversi chimicamente.

L'etile-amile preparato coll'ioduro di amile devia a sinistra il piano di polarizzazione della luce, e la deviazione impressa alla tinta di passaggio per una lunghezza di 100 mm. fu trovata eguale a 0°,920.

ETILE-AMILE (SOLFURO DI) (*chim. gen.*). Vedi vol. II, pag. 758.

ETILE-BUTILE, $C^6H^{14}=C^2H^5+C^4H^9$ (*chim. gen.*). — Si prepara con 40 grammi d'ioduro di butile, 34 gr. d'ioduro di etile e 11 gr. di sodio, osservando le cautele e le maniere che furono indicate per la preparazione dell'etile-amile. La reazione incomincia a freddo, ma in breve occorre che si applichi il calore, e si continua la bollitura per circa tre giorni. Si sottopone il prodotto a distillazione frazionata raccogliendo a parte ciò che passa a 62°. È un liquido leggiero e mobile, che bolle a 62°, ha il peso specifico di 0,7011 a 0°; la densità del suo vapore corrisponde a 3,053.

ETILE METILE (SOLFURO DI), $S\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3.\end{matrix}\right.$ (*chim. gen.*). — Corrisponde all'etere etilmetilico di Williamson, $O\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3.\end{matrix}\right.$

Carius l'ottenne scaldando a 150° in cannello chiuso a lampada una mescolanza di bisolfofosfato di etile col doppio volume di alcole metilico puro. La temperatura non deve oltrepassare il termine indicato, ed a termine di qualche ora la reazione è terminata. Nel cannello si trova un liquido bruniccio etereo, ed una massa vitrea quasi incolora e solubile nell'acqua.

Lo strato etereo è di solfuro etile-metilico quasi puro. Liquido incoloro, fluidissimo, il cui odore sgradevole somiglia piuttosto a quello del solfuro di metile che al solfuro di etile. Bolle tra 58°,8 e 59°,5 (corretto) sotto la pressione di 757 mm.; il suo vapore ha la densità di 2,609; il calcolo darebbe 2,6258. La reazione succede a seconda dell'equazione

$$\underbrace{(PhS)'''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\SC^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{disolfofosfato di etile}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{alcole metilico}} = \underbrace{(PhS)'''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{ac. dietilsolfofosforico.}} + S\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3.\end{matrix}\right.$$

Durante la reazione sono ingenerati dei prodotti secondarii, derivanti principalmente dalla decomposizione dell'acido dietilsolfofosforico.

Può combinarsi coi cloruri metallici formando composti cristallizzabili. In soluzione alcolica, mescolato con soluzione pure alcolica di bicloruro di mercurio, dà origine ad un precipitato di piccole pagliuole, corrispondenti alla formola $S\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}HgCl^2$.

ETILE-DIMETILE-CARBINOLO (*chim. gen.*). — Alcole terziario che fu preparato da Popoff mescolando 2 molecole di zincometile ed 1 molecola di cloruro di propionile, e lasciando la mescolanza a temperatura ordinaria, finchè siasi rappresa in cristalli prismatici trasparenti ed incolori. Decomponendoli in appresso coll'acqua, se ne ha l'etile-dimetile-carbinolo, che si dibatte col bisolfito di soda per togliere un poco di acetone che lo accompagna, indi si secca colla potassa e colla barita. La sua formola è

$$C^5H^{12}O = C\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Liquido che distilla tra 98,5 e 102°, nè si solidifica quando anche sia raffreddato a —17°, soltanto si addensa. Ossidato coll'acido cromico, fornisce dell'acido acetico.

ETILE-TRITIONICO ACIDO (*chim. gen.*). — Rappresenta un acido trisolforoso, di cui un atomo di ossigeno è surrogato da 2 molecole monoatomiche di etile: $C^4H^{12}S^3O^6=S^3O^5(C^2H^5)^2H^2$.

Fu scoperto da Hobson, il quale lo ottenne facendo gorgogliare una corrente di anidride solforosa ben secca in una soluzione eterea di zinco-etile, mantenendo freddo il liquido. Il gas è assorbito rapidamente e compiutamente, e ne precipita una sostanza bianca e cristallina, la quale è l'etile-tritionato di zinco, che si evapora nel vuoto a liberarlo dalle ultime traccie dell'etere che contiene e del gas solforoso. Si ridiscioglie, si tratta con barita caustica, ed il sale baritico si decompone coll'acido solforico.

Si concentra poi il liquido in bagno maria, e se ne ha un residuo oleoso di sapore acidissimo e gradevole, miscibile coll'acqua e con alcole.

Etiltritionati. — Sono diatomici, per cui i loro sali hanno la formola generale $S^3O^6(C^2H^5)^2Me''^2$, oppure $S^3O^6(C^2H^5)^2Me''$. Sono di una certa stabilità, facilmente cristallizzabili e solubili.

Digitized by Google

Etiltritionato di soda, $S^3O^6(C^2H^5)^2Na^2,H^2O$. — Si ottiene sciogliendo il carbonato di soda nell'acido acquoso. Si depone dalla soluzione alcolica in cristallini male definiti.

Etiltritionato di barita, $S^3O^6(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Ba},H^2O$. — Si ha col sale di zinco e la barita caustica. Seccato sotto campana con acido solforico, è in particelle cristalline che perdono l'acqua a 100° e resistono a temperatura di 170° senza decomporsi.

Etiltritionato di zinco, $S^3O^6(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Zn},H^2O$. — Quando si fa agire l'anidride solforosa sullo zincoetile precipita il tritionato basico formato da

$$(S^3O^6(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Zn})^2,ZnO+3H^2O$$

in cui l'eccedenza dell'ossido di zinco proviene dallo zincoetile decomposto dall'acqua.

Per avere il sale neutro, si fa cristallizzare il sale basico dapprima dall'alcole, indi dall'acqua, con che si consegue in aghetti incolori, di odore particolare e di sapore un tantino amaro. Non abbandonano l'acqua di cristallizzazione a 100°; si sciolgono scarsamente nell'acqua fredda e calda, e il simile nell'etere; sono quasi insolubili nell'alcole freddo, e discretamente nel caldo.

Etiltritionato di rame, $S^3O^6(C^2H^5)^2\overset{\prime\prime}{Cu}$. — Sono senz'acqua combinata quando si scaldano fino a 100°. Si depone dalla soluzione acquosa o dall'alcolica in aghetti deliquescenti di un azzurro verdognolo.

Etiltritionato di argento, $S^3O^6(C^2H^5)^2Ag^2$. — Quando è seccato sotto campana con acido solforico, è bianco, cristallino, solubilissimo nell'acqua e deliquescentissimo. Non è decomposto dal calore a 100°, nè dalla luce; a più alto grado di temperatura si guasta interamente.

Etere etiltritionico, $S^3O^6(C^2H^5)^2(C^2H^5)^2$. — Si prepara distillando il sale di bario cristallizzato coll'etilsolfato di potassa in bagno d'olio.

È un liquido giallo, oleoso, più pesante dell'acqua, di odore spiacevole, insolubile nell'acqua, solubile in qualsivoglia proporzione nell'alcole.

ETILENE (*chim. gen.*). — Fu detto anche *gas olefico*, *idrogeno bicarbonato*, *etene*, *eterina*, *elaile*.

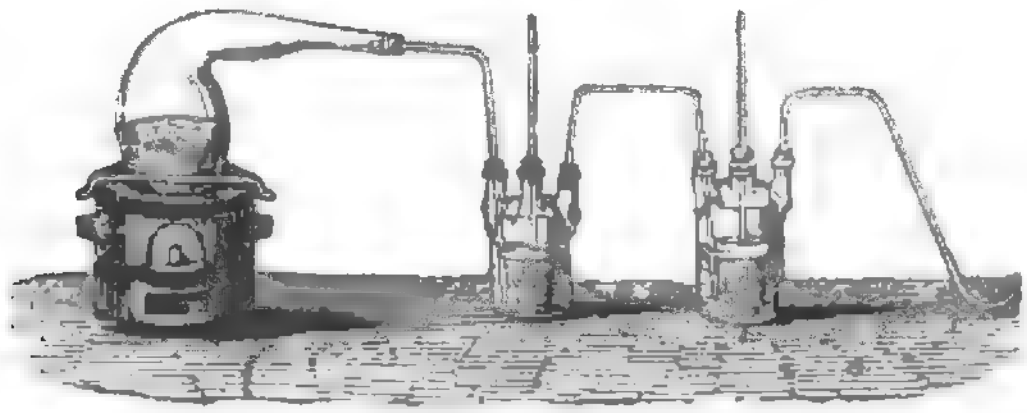
La sua formola è rappresentata da $(C^2H^4)'' = \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$.

Fu scoperto da Deiman, Paets van Troostwyk, Bond e Lauwerenburgh e studiato posteriormente da Berthelot, Teodoro di Saussure, Bischoff, Erdmann e Marchand, Lase, Mitscherlich, Ebelmen, Frankland, Berthelot ed altri.

I quattro chimici olandesi che lo scoprirono nel 1795 gli diedero il nome di *gas olefico* o *gas oleofacente*, perchè, fatto agire col cloro, dà origine ad un prodotto (che è il suo cloruro) di consistenza oleosa. Piglia nascimento in molti casi: per l'azione dei corpi disidratanti sull'alcole e sull'etere; per la distillazione secca dei corpi grassi, delle resine, della gomma elastica, del legno e specialmente del litantrace.

Per prepararlo si scalda una parte in peso di alcole di 88° con 5 a 6 parti di acido solforico, operando a calore moderato entro pallone od in istorta. L'apparecchio è rappresentato dalla fig. 240. Il pallone o la storta dev'essere molto ampio, perchè si

Figura 240.



rigonfia assai verso il termine dell'operazione; il gas sviluppato si fa gorgogliare in due o tre bottiglie di Woulf, la prima delle quali contiene del latte di calce per assorbire l'acido solforoso che lo accompagna, mentre si ha nella seconda dell'acido solforico concentrato che assorbe i vapori di etere e di alcole. L'operazione procede regolare in sulle prime, indi si fa tumultuosa ed a sbalzi; la materia annerisce e diventa vischiosa; se il bollimento cresce troppo, si diminuisce il calore.

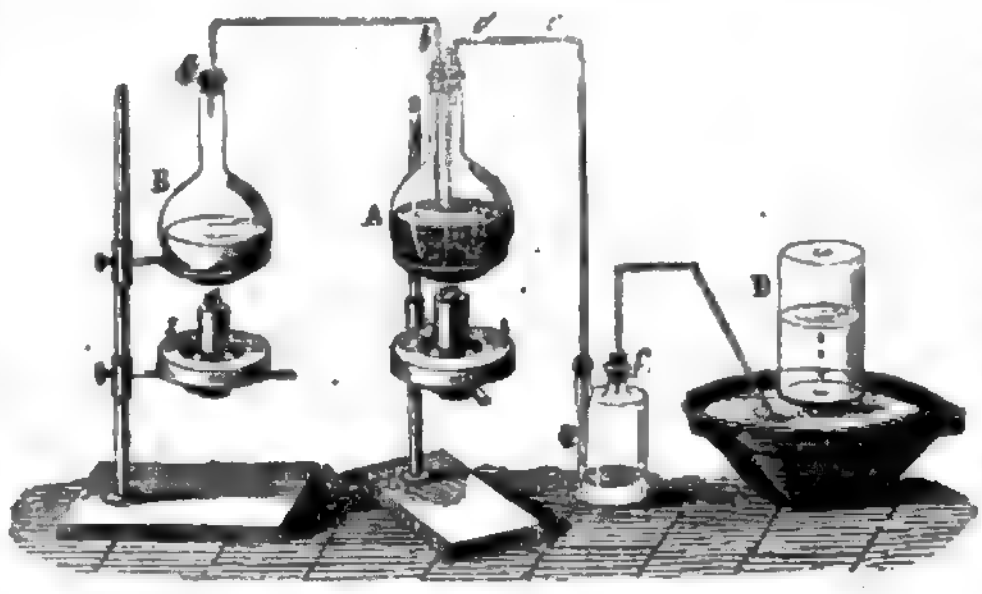
Ad impedire il notevole rigonfiamento del liquido, alcuni sogliono mescolarvi della sabbia grossolana e silicea, tanto da averne una poltiglia.

Mitscherlich modificò il procedimento descritto in quanto che fece svolgere il vapore dell'alcole di 80° da un pallone, introducendolo poi entro una storta contenente una mescolanza di 10 parti di acido solforico concentrato e 3 parti di acqua, che bolle fra 160 e 168°. Così operando, si impedisce che il liquido si incarbonisca verso la fine e che si svolga dell'acido solforoso; nondimeno, siccome trae seco vapori di alcole e di etere, fa d'uopo separarlo da essi.

Digitized by Google

Regnault dispose l'operazione in modo alquanto diverso, cioè usando l'alcole assoluto in cambio dell'acquoso, e congegnando l'apparecchio quale è rappresentato dalla fig. 241. A è un pallone contenente 100 p. di acido solforico concentrato e 30 p. di acqua, che si scalda fino all'ebollizione; B, altro pallone con alcole assoluto; C, boccia condensatrice dei vapori trascinati dall'etilene che si forma; D, recipiente in bagno d'acqua entro cui il gas si raccoglie a bolle a bolle. Fu accesa la lampada sotto A perchè l'acido bollisse; indi quella sotto B per rendere l'alcole in vapore, regolando le due fiamme in guisa che l'acido stia sempre in bollore e l'alcole vi giunga in quantità sufficiente. L'etere che si produce è pochissima cosa; un poco di alcole sfugge all'azione decomponente, onde la massima parte si converte in etilene, secondo l'equazione

Figura 241.



$$C^2H^6O + SH^2O^4 = SH^2O^4,H^2O + C^2H^4.$$

Ebelmenn preferì di mescere una parte di alcole assoluto con 4 parti in peso di anidride borica, scaldando entro storta a mite calore. Il gas etilene si svolge in copia abbondevole e si purifica con semplici lavacri di acqua; il residuo della storta può servire per una nuova operazione. Ma è da avvertire che durante l'operazione si sublima una parte di anidride borica, onde, se il tubo di sviluppo non è largo, potrebbe succedere un'ostruzione.

Fu anche ottenuto per sintesi. Kolbe pel primo trasformò il solfuro di carbonio col cloro, sia a temperatura ordinaria, sia al rosso scuro, e n'ebbe i cloruri CCl^4, C^2Cl^6, C^2Cl^4; Melsens poscia facendo agire sul secondo ed il terzo l'idrogeno libero a freddo e concorrendovi l'acqua, e Berthelot al rosso scuro, riuscirono a conseguirlo misto coll'idruro di etile.

Berthelot lo ottenne anche per altre vie. Una mescolanza gasosa di solfuro di carbonio, d'idrogeno solforato ed ossido di carbonio, condotta sul ferro o sul rame al rosso scuro, lo fornì insieme coll'idruro di etile ed un poco di anidride carbonica; il solfuro di carbonio poi col solo idrogeno solforato ne producono, ma più scarsamente.

I cloruri di carbonio, C^2Cl^6,C^2Cl^4, scaldati lungo tempo colla potassa alcolica, danno nascimento all'etilene insieme coll'idrogeno.

L'acetilene scaldato al rosso scuro coll'idrogeno ne produce puranco, e fa il simile l'acetiluro rameoso a temperatura ordinaria, quando è aggredito dall'idrogeno nascente che si svolge tra lo zinco e l'ammoniaca.

Finalmente la distillazione secca del formiato di barita, preparato direttamente coll'ossido di carbonio e l'idrato baritico, ne ingenera una debole quantità mista con idrogeno protocarbonato.

L'etilene è un gas incoloro, insipido, di un lieve odore etereo, irrespirabile, accensibile, di fiamma splendente.

È poco solubile nell'acqua, e la sua solubilità fu determinata da Bunsen e Carius fra i limiti da 0° a 20°, sotto la pressione di 0m,760:

0°	0,256
+10	0,184
+15	0,1615
+20	0,149

La formola generale, da cui desumere le quantità a assorbite nei diversi gradi di temperatura t è:

$$a = 0,25629 - 0,00913831\,t + 0,000188108\,t^2.$$

È più solubile nell'alcole e nell'etere. Nell'alcole da 0 a 20° la solubilità fu trovata da Carius secondo i numeri seguenti:

0°	3,595
+10	3,086
+15	2,8825
+20	2,713

La formola generale per le quantità disciolte nell'alcole è

$$a = 3,594984 - 0,0577167\,t + 0,0006812\,t^2.$$

Il suo peso specifico fu trovato da Teodoro di Saussure 0,9784; il calcolo darebbe 0,9702. Faraday riuscì a liquefarlo sottoponendolo a gagliarda pressione ed alla temperatura di —110°, ma non a solidificarlo. Forma un liquido limpido, che non bolle a —110° sotto la pressione ordinaria, anomalia la quale forse deriva dal non essere stato puro, poichè quello che fu sottoposto all'esperienza conteneva almeno $^1/_{10}$ d'idrogeno protocarbonato o di altri gas somiglianti. È poco solubile nell'acido solforico concentrato, col quale tuttavolta finisce per combinarsi,

Digitized by Google

purchè si agiti replicatamente, dando origine ad acido etilsolforico. Si scioglie eziandio alquanto nei liquidi organici infiammabili, quale l'essenza di trementina, da cui è sprigionato per mezzo del calore: fa l'egual cosa col protocloruro di rame.

Sottoponendolo alla scintilla d'induzione in piccolo eudiometro portante due fili di platino, distanti 4 mm. all'incirca, si scompone in due fasi, deponendo fra i due fili un ciuffo leggerissimo di carbone; nella prima fase si sdoppia in acetilene ed in idrogeno $C^2H^4 = C^2H^2 + H^2$, indi l'acetilene soggiace alla decomposizione per opera della scintilla. A termine dell'esperienza rimangono due volumi d'idrogeno libero.

Berthelot avendolo sperimentato al calore rosso vivo, facendolo passare per canna di porcellana, vide che comincia a sdoppiarsi come per la scintilla in acetilene ed in idrogeno, e ingenera anche dell'idruro di etile $2C^2H^4 = C^2H^2 + C^2H^6 + H^2$.

Alla temperatura del rosso scuro si stabilisce fra i tre prodotti una specie di equilibrio, come nelle dissociazioni; se non che a calore più elevato l'equilibrio si rompe per effetto delle condensazioni molecolari che succedono. A poco a poco l'etilene e l'idruro di etile formatosi si convertono in prodotti liquidi e bituminosi (Berthelot); se la temperatura fosse elevatissima e senza metalli concorrenti, si scinde in carbonio ed in idrogeno protocarbonato.

Mescolato con ossigeno in proporzione bastevole per la sua compiuta combustione, scoppia con violenza pel contatto di un corpo acceso o per lo scoccare della scintilla elettrica. Con 1 volume del gas occorrono 3 vol. di ossigeno, con che risultano 2 vol. di anidride carbonica, oltre vapore d'acqua.

Quando si fa reagire coll'ossigeno ozonizzato ingenera de' fumi bianchi che producono una forte irritazione negli occhi, inazzurrano la carta ozonometrica, e si sciolgono nell'acqua trasfondendole la detta proprietà. La soluzione acquosa si acidifica in breve e contiene dell'acido formico.

L'etilene misto coll'ossigeno e diretto sul nero di platino si ossida e fornisce acido acetico (Doebereiner):

$$\underbrace{C^2H^4}_{\text{etilene}} + \underbrace{O^2}_{\text{ossigeno}} = \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{ac. acetico.}}$$

Mescolato coll'idrogeno e scaldato al rosso incipiente, si converte in parte in idruro di etile; si depongono eziandio de' prodotti oleosi e bituminosi per la reazione fra i tre gas e l'acetilene che s'ingenera susseguentemente dall'etilene.

Unendo insieme 20 vol. d'idrogeno, 10 volumi di etilene ed 1 vol. di ossigeno, ed operando al rosso scuro in canna di porcellana, si depongono nelle parti fredde della canna, e specialmente quando si comincia, cristalli leggieri, lucidi, fusibili, solubili nell'alcole, d'onde l'acqua li riprecipita: si sospettò che siano di naftalina.

Un misto di 2 vol. di cloro e di 1 vol. di etilene si accende in contatto di un corpo infiammato, e arde di vampa rossigna deponendo carbone in abbondanza: qualora si esponga al sole o vi s'introducano fogli sottili di rame battuto, s'infiamma, con posatura di carbone, formazione di acido cloridrico e di varii prodotti di sostituzione inoltrata. Alla luce diffusa un misto umido dei due gas, in pari volume, reagisce e dà nascimento al bicloruro di etilene, $C^2H^4Cl^2$.

Il bromo assorbe pure direttamente l'etilene, e similmente l'iodio gli si combina quando vi contribuiscano la luce od il calore: ne nascono prodotti analoghi al bicloruro.

I metalli lo scompongono al rosso scuro; il niccolo ed il rame si coprono di fuligine, le cui parti aderenti contengono metallo. Il platino in fili vi si rigonfia, e produce una specie di carburo, contenente 11,5 p. c. di carbonio.

Fra l'anidride solforica e l'etilene si forma l'anidride etionica, $C^2H^4SO^3$, facendo arrivare in tubo ad U vapori di gas olefico privo di etere con vapori di anidride solforica; la combinazione succede con notevole sviluppo di temperatura; la materia indi si rassoda nel raffreddare in massa cristallina raggiata. Tra l'acido solforico fumante ed esso etilene s'ingenera l'acido isetionico:

$$C^2H^4 + SO^4H^2 = \left.\begin{matrix} H^2 \\ SO^2, C^2H^4 \end{matrix}\right\} O^2;$$

finalmente coll'acido solforico comune si produce l'acido etilsolforico:

$$C^2H^4 + SO^4H^2 = SO^2 \left\{\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH. \end{matrix}\right.$$

L'etilene si combina col vapore nitroso e produce il *glicole dinitroso* $\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ (AzO)^2 \end{matrix}\right\} O^2$; si fissa sull'acido ipocloroso, sciolto nell'acqua, e dà nascimento alla monocloridrina $C^2H^4 \left\{\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}\right.$; si unisce eziandio direttamente all'acetato di cloro od anidride acetico-ipoclorosa, e dà origine al glicole acetocloridrico,

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} O}_{\text{acetato di cloro.}} + C^2H^4 = C^2H^4 \left\{\begin{matrix} O.C^2H^3O \\ Cl. \end{matrix}\right.$$

L'acqua ossigenata, da quanto pare, lo assorbe e forma glicole; l'acido nitrico lo distrugge in parte, ma in parte eziandio gli si combina, producendo il composto $C^2H^4Az^2O^5$; gli acidi bromidrico e iodidrico gli si uniscono integralmente, onde si hanno il bromuro e l'ioduro di etile: $C^4H^4 + HI = C^4H^5I$.

Il protocloruro d'iodio lo assorbe e forma il cloroioduro di etilene, liquido solidificabile a 0°: il protocloruro ed il bicloruro di solfo reagiscono con esso e ingenerano un liquido vischioso e fetido.

Digitized by Google

Rimane inattivo coll'ossicloruro di carbonio, sì a 100 che a 200°, alla luce diffusa ed alla diretta, al rosso scuro e colla spugna di platino.

Si ha combinato col cloruro ferroso $FeCl^2$ allorquando piglia nascimento nella reazione tra il percloruro di ferro e l'etere in cui è sciolto, scaldando in cannello chiuso ad alta temperatura.

Finalmente l'etilene o taluno de' suoi residui può operare col rosso scuro su certi idrocarburi complessi, ed associando i proprii elementi coi loro, produrre degli idrocarburi più semplici, ad esempio:

$$\underbrace{C^{12}H^{10}}_{\text{fenile}} + C^2H^4 = \underbrace{C^6H^6}_{\text{benzina}} + \underbrace{C^8H^8}_{\text{stirolene}};$$

$$\underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{crisene}} + C^2H^4 = \underbrace{C^{14}H^{10}}_{\text{antracene}} + \underbrace{C^6H^6}_{\text{benzina}};$$

$$\underbrace{C^{14}H^{10}}_{\text{antracene}} + C^2H^4 = \underbrace{C^{10}H^8}_{\text{naftalina}} + \underbrace{C^6H^6}_{\text{benzina}}.$$

La reazione tuttavolta non succede così piana per tutta la quantità degli ingredienti commisti, dacchè se ne ritraggono dei prodotti bituminosi ed altri di reazioni secondarie (Berthelot).

Notammo in addietro la formola dell'etilene, come rappresentabile da $CH^2 — CH^2$. Qualche chimico tuttavia propendeva per altra formola, cioè quella proposta da Kolbe in $CH^3 — CH$.

Per isciogliere il dubbio, Krivaxin (1871) sottopose all'ossidazione la cloridrina del glicole

$$CH^2(OH) — CH^2Cl$$

perchè, qualora la sua formola costitutiva fosse tale, e però corrispondente a $CH^2 — CH^2$ per l'etilene, avrebbe dovuto dare nascimento all'acido cloracetico $C^2H^3ClO^2$, mentre se la sua formola fosse stata $CH^3 — CH.Cl(OH)$ sarebbesi ingenerato o cloruro di acetile C^2H^3OCl, ovvero qualche altro derivato, differentissimo dall'acido monocloracetico.

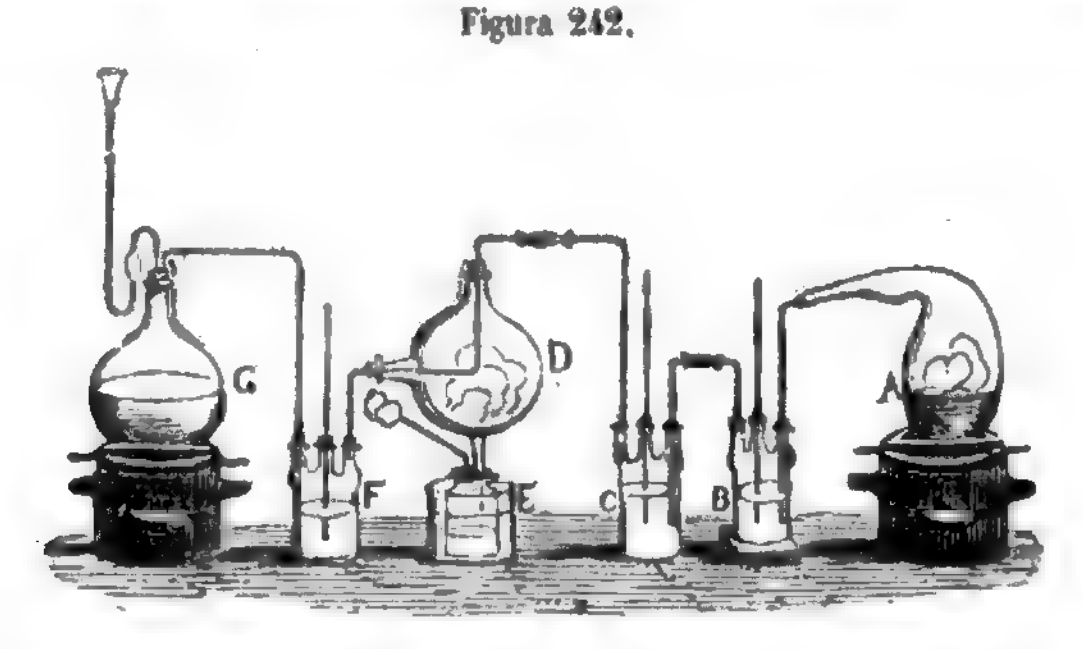
Preparata la cloridrina coll'etilene e l'acido ipocloroso avente il punto di bollitura a 128°, fu ossidata col bicromato di potassa, e si formarono acido cloroacetico ed un altro acido, forse il gliossilico, onde la formola $CH^2 — CH^2$ per l'etilene venne giustificata.

Bicloruro di etilene, C^2H^4,Cl^2. — Fu detto primamente *liquore degli Olandesi* perchè scoperto dai quattro chimici di Olanda Deiman, Troostwyck, Bond e Lauwerenburg; porta anche il nome di *dicloridrina glicolica*. Fu studiato da Liebig, Dumas, Laurent, Malaguti, Pierre, Woehler, Limpricht, ecc.

Si produce tra il cloro umido e l'etilene; tra l'etilene condotto in corrente nell'acido clorocromico o nel percloruro di antimonio fusi, distillando fino a che lo stillato, aggiungendogli acqua, deponga una sostanza oleosa; tra il glicole ed il percloruro di fosforo.

Per prepararlo si usa l'apparecchio rappresentato dalla fig. 242. A è un'ampia storta da cui si sprigiona l'etilene prodotto da una mescolanza di alcole e di acido solforico; B boccia di lavacro, contenente acido solforico concentrato; C altra boccia con potassa per assorbire le anidridi solforosa e carbonica; D grande pallone a tre colli in cui entra l'etilene contemporaneamente col cloro che si svolge dal pallone G e che si lava in F. Di mano in mano che i due gas s'incontrano, si combinano, e il prodotto

Figura 242.



cola a basso nel recipiente E, che si mantiene ben raffreddato.

Il liquido ottenuto si agita con acqua più volte; si distilla alternamente con acido solforico e con potassa affine di distruggere i composti secondarii che l'accompagnano. Si secca sul cloruro di calcio e si rettifica.

Si noti che l'operazione non deve essere protratta troppo a lungo, perchè verso la fine la potassa della boccia C sarebbe trasformata in bisolfito, e in allora non opererebbe più a fissare l'anidride solforosa nè l'acido carbonico.

Limpricht immaginò un altro procedimento, che suole essere preferito nei laboratorii. Si connette un

Digitized by Google

apparecchio, d'onde si forma l'etilene, colla tubulatura di una storta, entro cui si fa svolgere il cloro da una mescolanza di 2 p. di biossido di manganese, 3 p. di cloruro di sodio, 4 p. d'acqua e 5 p. di acido solforico. Tra il gas e il cloro nascente succede la combinazione diretta, per cui non rimane in ultimo che distillare la mescolanza della storta per conseguire il bicloruro di etilene, che si lava con acqua e potassa alternamente, si secca sul cloruro di calcio e si rettifica.

Gerhardt nel suo *Trattato* dà la preferenza al processo seguente: si fonde a blando calore del percloruro di antimonio, e si mantiene fuso, mentre vi si fa gorgogliare del gas etilene finchè avvenga assorbimento; si raffredda alquanto verso il termine dell'operazione. Si distilla il prodotto, e si raccoglie finchè stemperandone qualche gocciola nell'acqua non si vede più a deporre materia oleosa. Si aggiunge acqua al prodotto, si decanta l'olio che si separa, si dibatte con acido solforico finchè non dimostra più di annerire, e in ultimo si distilla a bagno maria.

Liquido oleoso, scolorito, di sapore dolcigno, di odore etereo, quasi insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere. Bolle a 82°,5 sotto la pressione di 766 mm. (Regnault); a 85° sotto la pressione di 770 (Dumas). Il suo peso specifico è di 1,247 a 18° (Liebig); di 1,256 a 12°, e di 1,280 a 0° (Regnault). La densità del suo vapore fu trovata da Gay-Lussac = 3,4434; da Dumas = 3,46; da Regnault = 3,45: il calcolo darebbe 3,4303.

È accensibile e arde di fiamma verde, fuliginosa, spandendo acido cloridrico. Facendolo passare in istato liquido per una canna al rosso nascente, depone carbone e produce una mescolanza di gas cloridrico e di un idrocarburo che arde di fiamma azzurra; se facciasi passare in vapore ingenera cloruro di carbonio, naftalina e carbone libero.

Scioglie il fosforo in copia, specialmente a caldo. Reagisce a poco a poco col cloro, col sussidio della luce e del calore, e dà nascimento a parecchi cloruri di etilene clorato. Dal potassio è intaccato con violenza, e forma una massa porosa con isviluppo d'idrogeno e di etilene monoclorato:

$$2C^2H^4Cl^2 + K^2 = 2KCl + H^2 + 2C^2H^3Cl.$$

Maumené tuttavolta affermò recentemente (1871) che, comunque siano le proporzioni dei due reagenti, sono sempre ingenerati cloruro di potassio, etilene monoclorato e gas etilene libero:

$$7K + 4(C^4H^4Cl^2) = 3(C^4H^4) + C^4H^3Cl + 7KCl.$$

Scaldato a 275° con rame, ioduro di potassio ed acqua, si rigenera dell'etilene e si produce dell'etilene monoclorato.

Tenuto in recipiente con acqua ed esposto alla luce, si scompone a grado a grado con formazione di acido cloridrico e di acetato di etile:

$$2C^2H^4Cl^2 + 2H^2O = \underbrace{C^2H^5,C^2H^3O^2}_{\text{acetato di etile.}} + 4HCl.$$

Non è decomposto dalla potassa acquosa, tanto che si può distillare più volte su di essa, senza che rimanga alterato in maniera sensibile. Se l'alcali è in soluzione alcolica tosto si scompone e ingenera del cloruro di potassio, mentre nell'alcole rimane un liquido volatilissimo, che non è altro che etilene monoclorato:

$$2KHO + 2C^2H^4Cl^2 = 2KCl + H^2O + 2C^2H^3Cl.$$

L'etilato di sodio reagisce in modo somigliante.

Scaldato col solfuro o col solfidrato di potassio, dà nascimento a cloruro di potassio ed a solfuro od a solfidrato di etilene. Col bisolfuro e col solfocianato dello stesso metallo produce gli eteri corrispondenti dell'etilene.

Col gas ammoniaco, ed in istato liquido, rimane inattivo; ma in vapore, col detto gas, produce del cloridrato di ammoniaca ed un composto infiammabile (Robiquet e Colin); coll'ammoniaca acquosa od alcolica, entro cannelli chiusi, scaldando dà origine a basi etileniche, con più o meno di etilene sostituito all'idrogeno dell'ammoniaca conforme alla proporzione degli ingredienti mescolati, secondo apparisce dalle due equazioni seguenti:

$$1^a\quad \underbrace{C^2H^4Cl^2}_{\text{bicloruro di etilene}} + 4AzH^3 = \underbrace{2AzH^4Cl}_{\text{sale ammoniaco}} + \underbrace{Az^2(H^2,H^2,C^2H^4'')}_{\text{etilenediammina;}}$$

$$2^a\quad 2C^2H^4Cl^2 + 6AzH^3 = 4AzH^4Cl + \underbrace{Az^2(H^2,C^2H^4'',C^2H^4'')}_{\text{dietilenediammina.}}$$

L'anilina si comporta come l'ammoniaca e ne ingenera dell'etilenedifenilammina.

Il bicloruro di etilene è considerato come la dicloridrina del glicole, e ciò si conferma dal fatto che si può ottenere dal glicole col percloruro di fosforo, mentre, per reciprocanza, dal detto bicloruro, o dal bibromuro corrispondente, trattati coll'acetato di argento, si ha la diacetina del glicole:

$$C^2H^4Cl^2 + 2C^2H^3AgO^2 = 2AgCl + \underbrace{C^2H^4\begin{cases}O,C^2H^3O\\O,C^2H^3O,\end{cases}}_{\text{diacetina glicolica}}$$

Digitized by Google

d'onde si riesce alla formazione del glicole valendosi dell'idrato di barita:

$$C^2H^4(O,C^2H^3O)^2 + BaH^2O^2 = \underbrace{(C^2H^3O^2)^2Ba}_{\text{acetato di barita}} + \underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{glicole.}}$$

Il bicloruro di etilidene $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}$, e il cloruro di etile clorato C^2H^4Cl,Cl, identici fra di loro, come fu dimostrato da Wurtz e Beilstein, sono isomeri col bicloruro di etilene, la cui formola deve essere $\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$, essendo l'etilene $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$.

Derivati clorati del bicloruro di etilene. — Quando si faccia agire il cloro continuatamente sul bicloruro di etilene, ne nascono varii prodotti clorosostituiti, i quali corrispondono all'etilene in cui uno o più atomi d'idrogeno sono surrogati da altrettanti di cloro. Questo, in effetto, in istato gasoso e secco, gorgogliato nel liquore degli Olandesi, vi si scioglie in copia: portando il recipiente al sole, ne succede una reazione vivacissima, con isviluppo copioso di acido cloridrico, e il liquido si scolora per intero. Replicando la saturazione col gas cloro, ma non alla luce diretta, indi riportando al sole, e replicando più volte, si giunge ad ottenere il composto $C^2H^3Cl^3$. Clorurando questo più ancora si riesce al composto $C^2H^2Cl^4$, indi a C^2HCl^5, e in fine a C^2Cl^6.

Trattando i tre cloruri di etilene clorati col mezzo della potassa alcolica, succede sottrazione degli elementi dell'acido cloridrico, onde se ne ritrae una seconda serie di composti, i quali non sono che di etilene più e più clorurato:

$$C^2H^3Cl;\ C^2H^2Cl^2;\ C^2HCl^3.$$

A ciascuno dei cloruri di etilene clorati corrisponde un cloruro di etile clorato, e fra di loro paiono rispettivamente isomerici; come almeno si può congetturare dal fatto che il Beilstein dimostrò l'isomeria del bicloruro di etilene col cloruro di etile monoclorato. I cloruri di etile clorati sono:

$$C^2H^4Cl,Cl;\ C^2H^3Cl^2,Cl;\ C^2H^2Cl^3,Cl;\ C^2HCl^4,Cl.$$

Le osservazioni sui cloruri di etilene clorati e sugli etileni clorati si devono a Regnault, il quale ne fece uno studio ampio e profondo in avvalorramento della legge delle sostituzioni stata proposta e propugnata in precedenza da Laurent e Dumas.

Etilene monoclorato, $C^2H^3Cl = \begin{cases} CH^2 \\ CHCl \end{cases}$ — Fu anche detto *cloruro di vinile*, *cloruro di aldeidene* da Gerhardt, e *cloretilene*. Si prepara mescendo, entro apparecchio in cui si può svolgere del gas, il bicloruro di etilene con una soluzione alcolica di potassa: si lascia in quiete per qualche giorno, tempo in cui si depone cloruro di potassio, indi si scalda in bagno maria. Il liquido comincia a bollire tra 20 e 25° con isprigionamento copioso di gas etilene monoclorato, il quale dev'essere purificato facendolo passare in sul principio per recipiente raffreddato; poscia in tubo da cinque bolle contenente acido solforico concentrato che ritiene l'alcole; in appresso in altro tubo uguale con potassa per assorbire l'acido cloridrico, d'onde procede entro cannello pieno di cloruro di calcio secco; in appresso entro palloncino tenuto in mescolanza frigorifera a —13°; finalmente entro piccolo recipiente raffreddato a —22°, ove si condensa in liquido. Sebbene si usino tali cautele per averlo puro, nondimeno contiene traccie di bicloruro di etilene.

Gas che bolle tra —15° e —18°, di odore agliaceo, accensibile con qualche difficoltà. Quando è puro arde di fiamma orlata di verde. È insolubile nell'acqua, solubile in qualsivoglia proporzione nell'alcole e nell'etere. La sua densità in istato gasoso è = 2,166. Trattandolo col cloro o col percloruro di antimonio si converte in $C^2H^3Cl^3$; colla potassa alcolica concentrata tende a cedere HCl, convertendosi in acetilene C^2H^2. Col potassio a blando calore reagisce con forza, si accende, e depone carbone con un poco di naftalina. È isomero col cloracetene C^2H^3Cl.

Cloruro di etilene clorato, $C^2H^3Cl^3 = \begin{cases} CH^2Cl \\ CHCl^2 \end{cases}$. — Si forma tra il cloro secco ed il gas etilene monoclorato alla luce solare; ma è commisto con altri prodotti variabili.

A ben conseguirlo si dirige il gas etilene clorato nel percloruro di antimonio finchè succede assorbimento; dapprincipio è opportuno che si tenga raffreddato l'apparecchio. Si lava con acqua il prodotto distillato e si rettifica sulla calce viva.

Somiglia per l'aspetto e l'odore al bicloruro di etilene. È oleoso; bolle a 115° e la densità del suo vapore fu trovata = 4,722 e 4,672; il calcolo condurrebbe a 4,595. Il suo peso specifico è di 1,472 a 17°.

Versato in soluzione alcolica di potassa, immediatamente apparisce un precipitato copioso di cloruro di potassio, mentre si scioglie dell'etilene biclorato:

$$\underbrace{2C^2H^3Cl^3}_{\text{cloruro di etil. monoclorato}} + 2KHO = 2KCl + H^2O + \underbrace{2C^2H^2Cl^2}_{\text{etilene biclorato.}}$$

Etilene biclorato, $C^2H^2C^2 = \begin{cases} CHCl \\ CHCl \end{cases}$ — Si produce colla potassa alcolica e il cloruro di etilene monoclorato, come testè fu esposto. Si distilla a bagno maria il liquido, da cui si depose il cloruro di potassio, si raccolgono i vapori entro vaso mantenuto freddo con ghiaccio, e si ha un liquido che si lava più volte con acqua.

Digitized by Google

Liquido volatilissimo, che bolle fra 35 e 40°, di odore agliaceo, somigliantissimo a quello dell'etilene monoclorato. In istato liquido ha il peso specifico $=1,250$ a 15°; in vapore ha la densità $=3,321$: il calcolo darebbe 3,36. È instabile; chiuso in cannello sigillato a lampada, s'intorbida e depone una materia bianca non cristallina, la quale non è altro che una semplice modificazione isomerica di esso. Versato in pallone pieno di gas cloro e posto al sole, s'infiamma e depone carbone; operando all'ombra, e dopo dodici ore portandolo al sole, si converte per intero in Cl^2Cl^6.

Cloruro di etilene biclorato, $C^2H^2Cl^4 = \begin{cases} C^2HCl^3 \\ C^2HCl^3. \end{cases}$ Si ottiene per l'azione prodotta dal cloro sul bicloruro di etilene o sul bicloruro di etilene clorato.

Liquido del peso specifico di 1,576 a 19°. Ha odore analogo a quello dei composti precedenti. Bolle a 135°, e la densità del suo vapore fu trovata $=5,796$: secondo il calcolo sarebbe 5,821.

Una soluzione alcolica di potassa lo scompone rapidamente in cloruro di potassio ed in un liquido che si reputa etilene biclorato:

$$2C^2H^2Cl^4 + 2KHO = 2C^2HCl^3 + 2KCl + H^2O.$$

Etilene triclorato, $C^2HCl^3 = \begin{cases} CCl^2 \\ CHCl. \end{cases}$ — La sua genesi deriva dall'azione della potassa alcolica sul composto precedente.

È un liquido oleoso, che si decompone nel distillarlo, svolgendo del gas acido cloridrico.

Cloruro di etilene triclorato, $C^2HCl^5 = \begin{cases} CCl^3 \\ CHCl^2. \end{cases}$ — Fu studiato da Isidoro Pierre. Si produce eziandio per l'azione del cloro sul bicloruro di etilene.

Liquido che non si rassoda a 0°, ed il cui peso specifico a tale temperatura è $=1,66267$. Bolle a 153°,8 sotto la pressione atmosferica di 763^{mm},35; la densità del suo vapore fu trovata $=7,087$: il calcolo avrebbe condotto a 7,016. Ha odore gradevole che fa sovvenire quello del miele; sapore zuccherino e caldo, meno tuttavolta che il bicloruro di etilene.

Con soluzione alcolica di potassa si scompone con forte inalzamento di temperatura; fornisce cloruro di potassio, perde gli elementi dell'acido cloridrico e ingenera l'etilene perclorato o bicloruro di carbonio C^2Cl^4:

$$2(C^2HCl^3,Cl^2)+2KHO=2C^2Cl^4+2KCl+H^2O.$$

Etilene perclorato, e *bicloruro di etilene perclorato*, C^2Cl^4 e C^2Cl^4,Cl^2. — Questi due cloruri di carbonio risultano dall'ultima azione del cloro sull'etilene, sul cloruro di etile ed in altri casi. Di ambidue fu già discorso in quest'Opera, nel vol. III, pag. 771.

Geuther e Stapff (1871), esaminando l'azione del cloro sul cloruro di etile, non ne ottennero che prodotti che bollivano a 105, 135 e 153°; e constavano di cloruro di etilene più o meno clorato, oltre a semplice cloruro di etilene, fra i primi prodotti.

Il cloruro di etilene fu riscontrato nel liquido che passò tra 75 ed 84°.

Il cloruro monoclorato fra quello che passava a 115°.

Il cloruro biclorato nella porzione che bolliva tra 133 e 136°.

Il cloruro triclorato nella parte che distillò verso 153°.

Derivati bromati dell'etilene.

Il bromo agisce sull'etilene conforme a quanto dicemmo pel cloro; gli si combina e ingenera il *bibromuro* C^2H^4,Br^2, d'onde poi le due serie dei bromuri di etilene più o meno bromato, e degli etileni bromati.

Bibromuro di etilene, $C^2H^4Br^2 = \begin{cases} C^2H^2Br \\ C^2H^2Br. \end{cases}$ — Fu chiamato anche *idrocarburo di bromo*, *bromidrato di acetile o d'aldeidene*. Scoperto da Balard nel 1826, poscia fu esaminato da Loewig, Serullas, D'Arcet, Regnault ed Hoffmann.

Balard lo ottenne facendo cadere a goccie il bromo entro pallone pieno di gas etilene; il bromo si scolora quasi immediatamente e si converte in un liquido etereo, che si purifica lavandolo con acqua alcalina, e distillandolo alternamente sopra l'acido solforico e l'idrato di barita. Siccome poi la combinazione si compie con grande svolgimento di calore, onde si perde molto bromo, perciò fu consigliato di spingere una corrente di etilene nel bromo liquido coperto da uno strato d'acqua, tenendo lento l'afflusso del gas, perchè solleva il bromo e lo aiuta a vaporizzare. Il recipiente si deve mantenere raffreddato, e il gas deve essere lavato con acqua e potassa.

Hoffmann consigliò di procedere in altro modo, ed è un processo migliore. Si prende un ampio pallone di vetro robusto e della capacità di 2 a 3 litri, che si tappa con turacciolo a due fori, in uno dei quali è inserta una cannuccia di vetro aperta ai due estremi, e scendente quasi al fondo e poco sporgente dal di sopra. Si unisce con gomma elastica lunga e flessibile ad un gasometro pieno di etilene, si empie del gas il pallone, vi si versano da 100 a 130 gr. di bromo del commercio e da 50 a 60 gr. di acqua, e si rimette in posto il turacciolo incontanente. Si chiude la chiavetta del gasometro e si agita adagio il pallone; l'etilene è assorbito con rapidità. Riaprendo la chiavetta, nuovo etilene si slancia nel recipiente come farebbe nel vuoto; si replica l'agitazione; e così di mano in mano: in poco tempo si ottiene una quantità notevole di prodotto, senza perdita dei reagenti. Si purifica con acqua al-

Digitized by Google

calina, si secca sul cloruro di calcio, si rettifica sull'acido solforico.

Il bibromuro di etilene è un liquido fragrante e scolorito, che si solidifica circa a 0° in massa cristallina, lamellare; si fonde a 8° (Gautier) e bolle a 129°,5 sotto la pressione di 752 millm. Il suo peso specifico è = 2,163 a 21°, e la densità del suo vapore è = 6,485: la teoria darebbe 6,564. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere.

L'acqua, stando al Carius, lo aggredisce tra 150 e 160° dando origine ad acido bromidrico e ad aldeide: $C^2H^4Br^2 + H^2O = C^2H^4O + 2HBr$.

Kriwaxin, ripetendo l'esperienza e trattando coll'etere il prodotto della reazione, e agendo su questo col gas ammoniaco, non ne ottenne l'aldeidato d'ammoniaca, onde conchiuse che se l'aldeide s'ingenera, devesi polimerizzare per opera dell'acido bromidrico. Distillando quel prodotto, passa tra 105 e 120° un liquido di odore acuto e che riduce i sali d'argento.

Il cloro lo intacca coll'aiuto della luce solare; il bromo non vi ha azione, neppure col contatto prolungato.

Il sodio, il ferro, il mercurio, lo zinco, tra 200 a 300°, l'alterano in tenue quantità, riproducendo del gas etilene.

Lo zinco, insieme coll'acqua, a 300° (cioè a dire l'idrogeno nascente) gli toglie il bromo, e rende libero l'etilene a cui è frammisto dell'idrogeno; il mercurio coll'acqua lo incarbonisce; lo stagno, il piombo, il rame con acqua alcalina od acidulata, tra 200 e 300° v'inducono decomposizioni non bene chiarite. Il rame, l'acqua e l'ioduro di potassio insieme, a 275°, scaldando per trenta a quarant'ore, ne sprigionano etilene, misto con un poco d'idruro di etile e d'idrogeno libero. L'ioduro di potassio con acqua operano lo stesso effetto, ma più stentatamente, con isvolgimento d'iodio libero e di anidride carbonica.

Il potassio lo intacca a blando calore; scaldando più forte succede ignizione. La potassa alcolica lo decompone, e ne separa dell'etilene monoclorato. Il solfidrato di potassa ne ingenera del solfidrato di etilene C^2H^4,H^2S^2; il monosolfuro e gli altri solfuri dello stesso metallo danno origine con esso ai solfuri corrispondenti $C^2H^4S,C^2H^4S^2$, ecc.

Gli acidi solforico, cloridrico e bromidrico non lo alterano punto.

L'acetato di potassa in soluzione alcolica ne fa nascere del monoacetato di etilene, il quale, stando al Lourenço, deriverebbe dal diacetato formato da prima, che si sdoppierebbe coll'acqua in monoacetato di etilene ed in acido acetico; l'acetato d'argento sciolto nell'acido acetico o nell'acqua ne ingenera il diacetato di acetilene.

Col cianuro di potassio darebbe il cianuro di acetilene $C^2H^4Cy^2$. Coll'ammoniaca, coll'anilina e colle fosfine si otterrebbero monoammine, diammine, poliammine, fenilammine, fosfine etileniche ecc. (vedi *Etileniche basi*).

Il bibromuro di etilene è isomerico col bromuro di etilene monobromato e col bromuro di etilidene, e questo si distingue dagli altri due perchè coll'alcolato di soda ingenera dell'acetale e dell'etilene bromato, mentre gli altri due non danno nascimento ad acetale: tra di loro differiscono poi per le proprietà fisiche, quantunque coll'acetato d'argento ambedue producano del glicole diacetico.

Etilene monobromato, $C^2H^3Br = \begin{cases} CH^2 \\ CHBr \end{cases}$. — Ebbe anche il nome di *brometilene* e di *bromuro di vinile*.

Quando si fa cadere a poco a poco una soluzione alcolica di potassa sul bibromuro di etilene, e si scalda fra 30 e 40°, si svolgono de' vapori che si fanno passare per un secondo pallone con potassa a 100°, affinchè ivi sia trattenuto il bibromuro che si volatilizza indecomposto. I vapori raccolti, lavati con potassa acquosa, seccati sul cloruro di calcio e raccolti in recipiente circondato di mescolanza frigorifera, si condensano in un liquido incoloro, che è l'etilene monobromato.

Liquido mobilissimo, di odore agliaceo ed etereo ad una volta, del peso specifico di 1,52 all'incirca. Bolle verso 18°, e la densità del suo vapore fu trovata = 3,691. Chiuso in cannello sigillato a lampada si trasforma talvolta in una sostanza solida, amorfa, isomerica al liquido, di aspetto porcellanico, insolubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, e che s'incarbonisce per l'azione del calore svolgendo del gas bromidrico.

Reagisce col cloro, al sole, formando un liquido oleoso clorato; è scomposto dal potassio con incandescenza; non è intaccato dalla potassa nè a 100° e neppure con contatto prolungato.

Facendolo scaldare coll'alcolato o coll'amilato di sodio, fornisce acetilene e l'alcole corrispondente al composto sodico adoperato:

$$C^2H^3Br + C^2H^5NaO = NaBr + C^2H^6O + C^2H^2.$$

L'etilene bromato condotto in vapore in una soluzione ammoniacale di acetato d'argento dà origine ad acetiluro d'argento.

L'etilene monobromato non reagisce a freddo in modo sensibile sull'acido cloridrico. A 100°, dopo quarantott'ore, forma del *cloridrato di etilene monobromato*, senza che vi sia in miscuglio del clorobromuro.

Il cloridrato, C^2H^3Br,HCl, è un liquido incoloro, della densità di 1,61 a 14°, bollente a 81-82°; trattato colla potassa alcolica, ingenera bromuro di potassio ed etilene monoclorato.

Coll'acido iodidrico concentrato l'etilene monobromato si combina rapidamente a freddo. Dopo sei

Digitized by Google

a sette ore la reazione è a termine, e si depone uno strato incoloro, cui sovrasta altro strato, colorato appena, di acido iodidrico.

Lo strato inferiore distilla quasi per intero tra 140 e 142°, lievemente colorandosi.

È l'*iodidrato di etilene monobromato*, liquido della densità di 2,50 a 1°, bollente tra 141 a 142° sotto pressione di 735 millm. Colla potassa alcolica rigenera l'etilene bromato.

Se la reazione tra l'acido iodidrico e l'etilene bromato si fa a 100°, i due strati liquidi contengono iodio libero. Lo strato inferiore fornisce dapprima per distillazione dell'iodidrato di etile bromato, indi il termometro sale a 160°, e se ne ha l'*iodobromuro di etilene* C^2H^4BrI, che si decompone in parte, e la cui densità è uguale a 2,20 ad 11° (Reboul).

Bromuro di etilene bromato,

$$C^2H^3Br,Br^2 = \begin{cases} CH^2Br \\ CHBr^2. \end{cases}$$

Si ottiene aggiungendo del bromo a piccole porzioni per volta nel bromoetilene contenuto in pallone di lungo collo e circondato da mescolanza frigorifera. Il bromo è assorbito con rapidità; si lava il prodotto con acqua alcalizzata, indi con acqua pura, si secca sul cloruro di calcio e si rettifica.

Liquido scolorito, che ha odore somigliante a quello del cloroformio, del peso specifico di 2,620 a 23°; col punto di bollitura a 186°,5.

La potassa alcolica lo converte parte in etilene dibromato, parte in etilene monobromato, e questo poi, dalla stessa potassa alcolica, soggiace all'azione mentovata di sopra per esso, riducendosi in varii prodotti, tra cui l'acetilene (Sawetisch) e l'acetilene bromato (Reboul); per ottenere il quale si stilla a goccie a goccie il bromuro di etilene bromato in soluzione alcolica e concentrata di potassa, contenuta in un pallone da cui l'aria fu scacciata colla bollitura del liquido, indi si fa passare il prodotto gasoso che si svolge dalla reazione per due o tre bottiglie di Woulf con acqua e piene di anidride carbonica, con che si raccoglie in ultimo un gas da cui si toglie l'acido carbonico col mezzo della potassa. Il gas rimanente s'infiamma spontaneamente all'aria, e consta di un miscuglio di acetilene C^2H^2 e di acetilene bromato C^2HBr.

Il bromuro di etilene bromato è identico col bromuro di etile bibromato (Caventou). Da ciò risulta che l'identità dei derivati bromati dell'etilene con quelli dell'etile comincia già da questo termine, mentre pei derivati clorati non si riscontra che per il termine ultimo, cioè pel cloruro di etilene perclorato C^2H^6.

Etilene bibromato o dibromoetilene, $C^2H^2Br^2$. — È il prodotto principale che si ritrae dall'azione del sodio, dell'idrato di potassio fuso e della potassa alcolica sul bromuro di etilene monobromato. L'azione della potassa è gagliardissima, ma siccome non si restringe a sottrarre gli elementi dell'acido bromidrico dal detto bromuro di etilene bromato, e reagisce successivamente sul prodotto, ingenerando (come si disse) acetilene e bromacetilene; perciò Fontaine consigliò, ad avere il prodotto puro, di operare stillando il bromuro non sulla potassa calda, ma sulla medesima tenuta sempre fredda. Dopo ciò si distilla, e l'etilene bibromato passa a 175°. Si raccoglie in proporzione quasi corrispondente alla teoria.

È un liquido incoloro, limpido, che s'intorbida in contatto dell'aria e depone una sostanza bianca isomerica con esso. Ha il peso specifico di 3,053 a 14°5. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, quasi insolubile nel solfuro di carbonio. Gli acidi minerali a temperatura ordinaria non lo intaccano; è decomposto dall'ammoniaca acquosa, lentamente a freddo, rapidamente e compiutamente a 100°, con formazione di bromuro d'ammonio e separazione di una materia carbonosa. Colla potassa alcolica scaldato in vaso aperto ingenera dell'acetilene bromato; se in vaso chiuso produce acetilene (Fontaine).

L'etilene bibromato è identico col bibromuro di acetilene $C^2H^2Br^2$ (Reboul).

Bibromuro di etilene bibromato o dibromuro di bromoetilene, $C^2H^2Br^2,Br^2$. — Lennox l'ottenne dalla combinazione diretta del bromo coll'etilene bibromato: i due corpi reagiscono insieme con gagliardia. Reboul lo preparò facendo gorgogliare del gas acetilene nel bromo; 1 molecola del primo si associa con 4 atomi del secondo, purchè la reazione si faccia con inalzamento di temperatura. Si purifica lavandolo con acqua alcalizzata, indi con acqua pura; si disidrata sul cloruro di calcio e si rettifica.

È un liquido scolorito, del peso specifico di 2,88 a 22°. Bolle a circa 200° e si decompone parzialmente, nel tempo stesso, con isvolgimento di vapori che pungono gli occhi. Tenuto in mescolanza frigorifera, si concreta in massa bianca e cristallina. È insolubile nell'acqua, solubile agevolmente nell'alcole e nell'etere.

Etilene tribromato o tribromoetilene, C^2HBr^3. — Lennox lo conseguì dal composto precedente, trattandolo colla potassa alcolica, indi aggiungendo acqua che lo separa dal solvente.

È un liquido oleoso che bolle a 130° ed è solubile nell'alcole e nell'etere. Propende a convertirsi in un isomero solido; e, di fatto, quando se ne svapora a blando calore una soluzione alcolica od eterea, si depone coll'aspetto di un corpo solido, solubile nell'acqua e nell'alcole, d'onde cristallizza in tavole scolorite. Anche spontaneamente si trasforma nel proprio isomero.

Bibromuro di etilene tribromato, C^2HBr^3,Br^2. — Fu preparato eziandio da Lennox facendo arrivare,

per distillazione, i vapori dell'etilene tribromato entro un collettore contenente del bromo. Ne succede la combinazione con forza notevole; il prodotto, lavato con potassa debole, indi con acqua, rimane coll'aspetto di un liquido oleoso rosso giallognolo, solubile nell'alcole e nell'etere, e che si concreta quando si tenga in mescolanza frigorifera.

Reboul lo ottenne per altra via. Aggiungendo ad una soluzione bollente di potassa alcolica del bromuro di etilene monobromato, stillato a goccie, si ottiene, come dicemmo di sopra, un misto di acetilene e di bromoacetilene; se facciasi gorgogliare questa mescolanza gasosa nel bromo, coperto da uno strato di acqua per moderare la reazione, ciascuno dei due gas si combina con 4 atomi di bromo, onde si hanno ad un tempo i due composti $C^2H^2Br^2,Br^2$, e C^2HBr^3,Br^2, in forma di un liquido, il quale, quando sia liberato dall'eccedenza del bromo col mezzo della potassa, e sia sufficientemente raffreddato, depone il bromuro di etilene tribromato in forma cristallina, mentre il bromuro di etilene bibromato rimane in istato liquido.

È un corpo solido a temperatura ordinaria, di odore simile a quello della canfora, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere. Dalla soluzione alcolica fatta con liquido bollente cristallizza in bei prismi, fusibili tra 48 e 50°, che si decompongono quando si vuole distillarli.

Etilene tetrabromato, C^2Br^4. — Si produce per l'azione della potassa alcolica sul composto precedente, ed eziandio per quella del bromo sull'alcole o sull'etere. Corpo solido, scolorito e cristallino, le cui proprietà furono descritte in quest'Opera nel vol. III, pag. 773.

Bibromuro di etilene perbromato, C^2Br^4,Br^2. — Si forma quando si scaldano a 100° per quindici a venti ore, o meglio a 180° in tempo minore, uno dei due bromuri $C^2H^2Br^4$ o C^2HBr^5, contenuti con bromo ed acqua in cannelli robusti chiusi a lampada. Nella reazione si forma eziandio dell'acido bromidrico. Le sue proprietà furono descritte nel vol. III, a pag. 774 di quest'Opera.

Derivati iodurati dell'etilene.

L'iodio agisce come il cloro e il bromo sull'etilene e se ne ottengono prodotti di addizione o di sostituzione analoghi ai clorurati e bromurati fino ad ora descritti. Se non che, essendo di un'efficacia chimica più debole, occorrono maggiori difficoltà per conseguire l'intento, per cui la sostituzione non fu ancora spinta tanto avanti quanto si fece cogli altri due alogeni.

Ioduro di etilene, $C^2H^4I^2 = \begin{cases} CH^2I \\ CH^2I \end{cases}$. — Fu scoperto da Faraday nel 1821, studiato da Regnault, da D'Arcet, da Kopp, ecc.

Si prepara con diversi metodi. Faraday empì un ampio pallone di gas olefico, vi introdusse dell'iodio, turò il pallone e indi lo espose ai raggi diretti del sole. L'iodio assorbe a poco a poco il gas dando nascimento ad un composto cristallino. Quando la reazione è a termine, si stura il pallone, vi si versa una liscivia debole di potassa per togliere l'iodio eccedente, si lava con acqua il prodotto e si fa sciogliere nell'alcole bollente, d'onde cristallizza.

Regnault introdusse l'iodio in matraccio di lungo collo, scaldato in bagno maria fra 50 e 60°, e vi fece arrivare una corrente di etilene puro. L'iodio si fonde, assorbe il gas e si converte in un corpo bianco o giallognolo, che si sublima in massima parte e si purifica come fu detto.

Kopp, facendo passare ioduro d'etile in vapore entro canna di porcellana incandescente, e condensando i prodotti in collettore ben refrigerato, lo ottenne insieme coll'iodio libero e lo purificò con liscivia debole di potassa e ricristallizzazione nell'alcole.

Si ha in lunghi aghi scoloriti, od in prismi ed anche in tavole, fusibili a 75° e sublimabili facilmente. La sublimazione però dev'essere fatta in atmosfera d'idrogeno o di etilene, altrimenti nel sublimare si scomporrebbe in parte. Ha odore etereo ed acuto e sapore dolcigno. È insolubile nell'acqua, solubile nell'etere e nell'alcole bollente, da cui cristallizza in buona parte nel raffreddare.

Tende a sdoppiarsi in etilene ed in iodio, lentamente a freddo e più facilmente alla luce. Nel vuoto si dissocia con rapidità. Scaldandolo ad 85°, si decompone in breve tempo con isviluppo d'iodio e di gas etilene. Tenuto nella fiamma dell'alcole, si accende e arde con isprigionamento d'iodio e di acido iodidrico.

Il cloro ed il bromo lo trasformano in cloruro od in bromuro di etilene, mentre l'iodio in parte rimane libero, ed in parte è combinato col cloro o col bromo.

Il potassio lo intacca a bassa temperatura; il mercurio lo trasforma in etilene ed in ioduro di mercurio; il rame con acqua, scaldando verso 180°, ne svolge dell'etilene.

Il cloruro d'iodio a caldo lo converte in cloroioduro d'etilene. La potassa in soluzione acquosa, o meglio anche in soluzione alcolica, facendo bollire, ne ingenera dell'etilene, dell'etilene iodato, dell'acetilene, dell'acido iodidrico e dell'iodio, e i due ultimi rimangono estinti dall'alcole. L'acido solforico lo distrugge tra 150 e 200°; l'acido nitrico concentrato ne separa dell'iodio a freddo.

Coi sali d'argento dà origine agli eteri corrispondenti del glicole; colle ammine e colle fosfine produce ioduri di ammine e di fosfine etileniche.

Col cianuro di mercurio forma dell'ioduro di questo metallo, dell'ioduro di cianogeno e dei gas combu-

stibili. Se tanto il cianuro di mercurio quanto l'ioduro d'etilene sono in soluzione alcolica e siano mescolati insieme, producono un corpo cristallizzato in aghetti bianchi, il quale scaldato al di sopra di 100° si decompone in ioduro di mercurio, ioduro di cianogeno ed etilene, e sembra risultare dalla combinazione dei due ingredienti $C^2H^4I^2,HgCy^2$.

Etilene monoiodato. — Fu detto anche *iodetilene* e *ioduro di vinile*, C^2H^3I. Per prepararlo si distilla dell'ioduro d'etilene con una soluzione concentrata ed alcolica di potassa, mantenendo ben raffreddato il collettore entro cui si condensa il prodotto. Si aggiunge acqua al liquido distillato, che fa separare l'etilene iodato, il quale dev'essere seccato sul cloruro di calcio. Non se ne ritrae che in tenue quantità.

È un liquido incoloro, di odore agliaceo, insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcole e nell'etere, del peso specifico di 1,98 e col punto di bollitura a 56°. Non è intaccato a freddo dagli acidi cloridrico, solforico e dal nitrico di concentrazione comune, poichè quando è fumante ne separa dell'iodio libero.

È isomerico coll'iodidrato di acetilene C^2H^2,HI scoperto da Berthelot.

Qualora i casi di isomeria o di identità che osservammo pei composti bromati si riproducessero eziandio nei composti iodati, l'ioduro d'acetilene $C^2H^2I^2$ dovrebbe corrispondere all'etilene biiodato.

Cloroioduro di etilene, $C^2H^4ICl = \begin{cases} CH^2Cl \\ CH^2I. \end{cases}$ — Maxwell Simpson lo ottenne facendo reagire il cloruro d'iodio sull'ioduro d'etilene, e poscia lo preparò gorgogliando del gas etilene in una soluzione acquosa di cloruro d'iodio. Si depone un olio di color rosso al fondo del recipiente, che si deve lavare con liscivia diluita di potassa caustica e distillarlo, raccogliendo ciò che passa da 145 a 147° (a 140° Sovokin).

È un liquido incoloro, di sapore dolcigno, solubile alquanto nell'acqua e del peso specifico di 2,151. Scaldato con soluzione alcolica di potassa, dà nascimento a ioduro di potassio, e ad un prodotto gasoso accensibile, che arde di fiamma orlata di verde e che si crede etilene monoclorato.

Il suo punto di bollitura è tra 145 e 147°.

Lo stesso Simpson osservò che scaldando una parte in peso del cloroioduro con 5 p. di acqua in recipiente chiuso, tra 160 e 200°, per venti ore, si ottiene del glicole, mediante l'equazione

$$C^2H^4\begin{cases}Cl\\I\end{cases}+2H^2O=C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}+HCl+HI.$$

Cianuri di etilene. — Non si conosce che il solo dicianuro, il cui ottenimento non fu senza importanza, dacchè è il primo composto del cianogeno con un radicale diatomico che si riuscisse a preparare.

Dicianuro d'etilene o *cianuro di etilene*,

$$C^2H^4Cy^2 = \begin{cases}CH^2Cy\\CH^2Cy.\end{cases}$$

Fu scoperto nel 1860 da Maxwell Simpson, e studiato posteriormente da Geuther.

Per prepararlo si fa una mescolanza di dicianuro di potassio e di bromuro di etilene, nella proporzione di 2 molecole del primo per 1 molecola del secondo, sciolti nell'alcole di 84°, e si chiude in un cannello robusto sigillato a lampada. La soluzione alcolica dev'essere diluita. Si scalda in bagno maria per sedici ore; si raccoglie il liquido alcolico e si distilla per dissipare l'alcole; si feltra a 100° il residuo semifluido e si aggiunge al liquido feltrato una soluzione satura di cloruro di calcio. Il cianuro di etilene si raccoglie alla superficie in forma di un olio rossigno, che si lava con etere e si scalda per qualche tempo a 140° per liberarlo dal bromuro di etilene che ha seco commisto. Si fa raffreddare fortemente e si spreme fra carta bibula la materia quasi bianca e congelata, che si fa cristallizzare sciogliendola nell'etere.

È una sostanza cristallina, di un bianco bruniccio, solida a 37°, fusibile in un olio fluido al di sopra di detta temperatura, ed avente il peso specifico di 1,023 a 45°. Volendolo distillare si scompone. Si scioglie facilissimamente nell'acqua e nell'alcole e scarsamente nell'etere; non agisce sulle carte reattive; ha sapore acre e sgradevole; in soluzione non precipita col nitrato d'argento.

Il bromo distrugge il cianuro d'etilene; il potassio lo scompone con formazione di cianuro alcalino.

Faisley, avendo fatto agire lo stagno e l'acido cloridrico, ossia l'idrogeno nascente, sul cianuro di etilene, ne ottenne la butilenediammina, conforme all'equazione

$$\underbrace{C^2H^4(CAz)^2}_{\text{cianuro di etilene}} + H^8 = \underbrace{C^4H^{12}Az^2}_{\text{butilenediammina.}}$$

La potassa alcolica, scaldando a 100°, ne svolge dell'ammoniaca e ne ingenera del succinato di potassa:

$$\underbrace{C^2H^4\begin{cases}CAz\\CAz\end{cases}}_{\text{cianuro d'etilene}} + 2KOH + 2H^2O = \underbrace{C^2H^4\begin{cases}CO^2K\\CO^2K\end{cases}}_{\text{succinato di potassa.}} + 2AzH^3$$

Coll'acido nitrico forma un composto il quale cristallizza in lunghi aghi dalla soluzione alcolica. L'acido cloridrico lo scompone eziandio. Bagnandolo con etere e macinandolo in mortaio con nitrato di

Digitized by Google

argento, seco gli si combina integralmente secondo la formola $C^2H^4(CAz)^2,4AzAgO^3$, composto solubile nell'acqua e nell'alcole, dal quale può aversi cristallizzato, ed insolubile nell'etere. Scaldandolo dà in iscoppio.

Ossido di etilene, C^2H^4O. — Fu detto anche *etere etilenico* ed *etere glicolico*. Fu scoperto da Wurtz nel 1859 e studiato poscia dal medesimo e da Foster.

Per prepararlo si versa a poco a poco, per mezzo di un tubo di sicurezza, una soluzione di potassa caustica sulla monocloridrina del glicole. Per ogni aggiunta di potassa il vapore di etilene si svolge in copia; si fa passare entro canna piena di potassa solida in pezzetti e si condensa in matraccio di lungo collo circondato da mescolanza frigorifera. Verso il fine dell'operazione si scalda un tantino il pallone perchè la reazione si compia meglio.

Quando occorre si rettifica.

È un liquido scolorito e trasparente, del peso specifico di 0,8945, e di 0,8981 a temperatura di 0°. Bolle a 13°,5 sotto la pressione di 0m,746, e il suo coefficiente di dilatazione sembra grandissimo a tale temperatura. La densità del suo vapore fu trovata =1,422; il calcolo darebbe 1,525. Si scioglie nell'acqua in qualsivoglia proporzione ed anche nell'alcole; raffreddandone la soluzione a 0°, pare che dia nascimento ad un idrato. Trattato in soluzione acquosa con amalgama di sodio in recipiente circondato da mescolanza frigorifera, dà origine ad alcole etilico: $C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O$.

Il liquido che rimane dopo che l'alcole fu separato per distillazione contiene del glicole e degli alcoli polietilenici.

Si combina col bromo direttamente, ingenerando dibromuro di diossetilene.

È una base potente, capace di combinarsi cogli acidi e saturarli: coll'acido cloridrico forma la cloridrina glicolica od ossicloruro di etilene, C^2H^4O,HCl; coll'acido acetico produce l'acetato di etilene

$$C^2H^4O,C^2H^4O^2.$$

Precipita la magnesia, l'allumina, il sesquiossido di ferro e l'ossido rameico in istato d'idrati dalle loro soluzioni saline; esso è poi precipitato dalla potassa e dalla calce quando è in soluzione cloridrica.

L'acido solfidrico gli si combina producendo probabilmente il glicole solfidrico ed i solfidrati polietilenici.

L'acqua può eziandio combinarglisi direttamente, qualora si scalda a 100° entro cannello chiuso a lampada, e ne ingenera il glicole:

$$C^2H^4O + H^2O = \underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{glicole}}$$

ed il percloruro di fosforo ne ingenera del bicloruro di etilene:

$$C^2H^4O + PhCl^5 = PhOCl^3 + \underbrace{C^2H^4Cl^2}_{\text{bicloruro di etilene}}$$

reazioni le quali dimostrano che l'ossido di etilene è l'etere o l'anidride del glicole, rispetto a cui il bicloruro di etilene è la dicloridrina.

Coll'anidride acetica dà origine al diacetato di etilene o diacetina del glicole:

$$C^2H^4O,2C^2H^3O = (C^2H^4)''(C^2H^3O)^2.$$

È assorbito dal cloruro di calcio a temperatura comune; col cloruro di magnesio, in soluzione concentrata entro cannello chiuso, scaldando per varie ore, depone dell'idrato di magnesio, mentre rimane in soluzione la monocloridrina glicolica:

$$MgCl^2 + 2C^2H^4O + H^2O = MgH^2O^2 + 2[(C^2H^4)HO,Cl].$$

L'ossido di etilene riduce il nitrato d'argento; si ossida, ingenerando acido glicolico, per opera del nero di platino; è isomero coll'aldeide, dalla quale differisce per le sue notevoli proprietà basiche e pel diverso punto di bollitura (l'aldeide bolle a 21°); oltre di che non forma combinazioni cristalline coi solfiti, e non ingenera coll'ammoniaca de' composti analoghi all'aldeide-ammoniaca.

Le combinazioni dell'acido cloridrico e dell'acido iodidrico coll'ossido di etilene, non altro essendo che la cloridrina e l'iodidrina glicoliche, saranno descritte in luogo opportuno (*vedi* GLICOLICHE CLORIDRINE).

Bromuro di ossido di etilene, o *bromuro di diossietilene* (vedi più innanzi).

Composti polimeri dell'ossido di etilene. — Si conoscono il diossietilene e l'ossido di etilene etilidene.

Diossietilene, $\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\} = C^4H^8O^2$. — Allorquando si tratta con un poco di mercurio il bromuro di diossietilene, si forma bromuro di mercurio, e il diossietilene rimane in libertà. La reazione succede molto facilmente. Altri uguali riduttori, quali l'acido solfidrico ed altri metalli, producono lo stesso effetto, tranne che torna meglio valersi del mercurio.

Lasciando il mercurio in contatto col bromuro entro cannello, per ventiquattr'ore, si ottiene una massa scolorita di bromuro di mercurio imbevuta di un liquido volatile, che si separa per distillazione, ed è il diossietilene.

Corpo incoloro, di odore debole ed aggradevole, che cristallizza al dissotto di 9°, ritornando liquido a 9°, e bolle a 102°. È solubile nell'alcole e nell'etere. Il suo peso specifico è di 1,0482; la densità del suo vapore fu trovata =2,99 a 3,10: il calcolo avrebbe condotto a 3,047. Non reagisce nè si combina coll'ammoniaca; si combina coll'anidride acetica a 120°, e difficilmente coll'acido acetico comune.

Digitized by Google

Credesi che questo corpo sia l'etere o l'anidride del glicole dietilenico, ed avrebbe per costituzione la formola $(C^2H^4-O-C^2H^4)''O$. Possiede uguale composizione con un prodotto ottenuto previamente da Lourenço facendo reagire il glicole col bromuro di etilene; forse non è diverso; tale prodotto aveva il punto di bollitura tra 90 e 98°.

Bromuro di diossietilene, $\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}Br^2$. — Quando si fa cadere a goccie a goccie del bromo sull'ossido di etilene, tenendo questo ben raffreddato, si formano dei cristalli rossi, bagnati da un liquido dello stesso colore. Si fanno sgocciolare, e si hanno coll'aspetto di prismi di un rosso di rubino, fusibili a 65° in un liquido di colore rosso scuro, che bolle a 95° con vapori aranciati, i quali si condensano per raffreddamento in liquido rosso, indi riproducono i cristalli colore di rubino.

Ha odore pungente, ed esala a poco a poco dei vapori a temperatura ordinaria. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere. È di agevole riduzione, perdendo il bromo.

Ossido di etilene bromato, C^2H^3BrO. — Quel liquido rosso di cui sono inzuppati i cristalli del bromuro di diossietilene nella reazione or ora citata, possiede una composizione che conduce alla formola C^2H^3BrO. Trattato colla potassa si sdoppia nel modo seguente:

$$\underbrace{C^2H^3BrO}_{\text{ossido di etilene bromato}} + 2KHO = \underbrace{C^2H^3KO^2}_{\text{acetato di potassa.}} + H^2O + KB$$

Ossido di etilene-etilidene, $C^4H^8O^2$. — Scoperto da Wurtz, che lo ottenne scaldando per una settimana intera a 100° l'aldeide col glicole in eccedenza, indi sottoponendo a distillazione frazionata, e raccogliendo ciò che passa al di sotto di 100°.

È un liquido incoloro, di odore gradevole dapprima, indi pungente. Il suo peso sp. è di 1,0002 a 0°; bolle a 82°,5; la densità del vapore fu trovata = 3,192; il calcolo darebbe 3,047.

È solubile in una volta e mezzo il proprio volume di acqua, dalla quale lo separano il cloruro di calcio e la potassa. L'acido nitrico lo aggredisce con vivacità e ne ingenera de' prodotti diversi, tra cui gli acidi glicolico ed ossalico; la potassa non lo altera; scaldato coll'acido acetico fornisce diacetato di etilene ed altri prodotti più volatili. Riduce parzialmente il nitrato d'argento.

Può essere considerato come ossido misto di etilene e di etilidene, e perciò dev'essere formulato:

$$C^4H^8O^2 = \left\{\begin{matrix}CH^2, & C^2H\\ | & |\\ CH^2 & C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2.$$

Avendosi tentato di combinare direttamente i due ossidi d'etilene e d'etilidene, non si riuscì nell'intento.

Solfuri di etilene. — Pigliano nascimento dall'azione dei solfuri di potassio sul cloruro di etilene o più agevolmente sul bromuro.

Monosolfuro o protosolfuro di etilene, C^2H^4S. — Loewig e Weidmann nel 1840 lo prepararono per la prima volta; fu indi studiato da Crafts.

Loewig e Weidmann lo ottennero amorfo ed impuro, decomponendo con acqua il liquido che ritrassero dalla distillazione del cloruro di etilene col protosolfuro di potassio; Crafts l'ebbe poscia cristallizzato e puro dalla decomposizione del bromuro di etilene col detto solfuro alcalino. La reazione succede con maggiore facilità; il nuovo prodotto distilla a 200°; si lava con etere, che lo libera da una sostanza eterogenea di consistenza oleosa.

Corpo cristallino e incoloro; volatile alquanto a temperatura ordinaria; distillabile senza che si decomponga a 200°; fusibile a 112°; per raffreddamento si solidifica in massa cristallina; solubile nell'alcole, nell'etere e più facilmente nel solfuro di carbonio, da cui si depone in prismi tabulari clinorombici di 69°,44, i quali per consueto sono più sviluppati nella direzione della base.

Il cloro lo decompone con isviluppo di acido cloridrico, e il bromo gli si combina direttamente producendo il composto $C^2H^4SBr^2$. L'acido nitrico fumante lo ossida, convertendolo a 100° in ossisolfuro di etilene C^2H^4SO, o nell'altro composto $C^2H^4SO^2$, qualora la temperatura sia stata elevata fino a 150°. Non si combina coll'ammoniaca.

Il monosolfuro di etilene è isomerico col solfuro di etilidene, ossia col prodotto della reazione dell'acido solfidrico sull'aldeide:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CH^2\end{matrix}\right\}S}_{\text{monosolfuro d'etilene}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH\\ |\\ CH^3\end{matrix}\right\}S}_{\text{solfuro di etilidene}}$$

e differiscono fra di loro, perchè il secondo ha il punto più elevato di bollitura, poichè non incomincia a distillare che a 205°, e sale sino a 260° decomponendosi parzialmente.

Bisolfuro di etilene, $C^2H^4S^2$. — Fu ottenuto per la reazione continuata del bisolfuro di potassio sul cloruro di etilene.

Polvere giallognola, fusibile circa a 100°, non distillabile senza che si alteri, di sapore dolce, poco solubile nell'alcole, non intaccabile dalla potassa concentrata neppure a caldo.

Circa alla sua costituzione fu congetturato che rappresenti il solfidrato dell'etilene monosolforato

$$C^2H^4S^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^3S\\ H\end{matrix}\right\}S,$$

corrispondente all'ossibromuro $C^2H^4OBr^2$, all'ossisolfuro C^2H^4OS ed al clorosolfuro $C^2H^4Cl^2S$. Tuttavolta non è da tacere che, considerando la propensione

Digitized by Google

del solfo ad accumularsi sui radicali metallici, come se ne ha esempio nei polisolfuri alcalini e dei metalli pesanti, si debba riguardare piuttosto come un bisolfuro, in cui due atomi di solfo si trovano combinati direttamente coll'etilene.

Pentasolfuro di etilene, $C^2H^4S^5$? — Si produce per l'azione del tri- o pentasolfuro di potassio, in soluzione alcolica, sul bicloruro di etilene.

Precipitato polveroso, giallognolo, fusibile verso 100°, e decomponibile a temperatura alquanto più elevata. È quasi inattaccabile dalla potassa.

Combinazioni del solfuro di etilene coll'ossigeno, cloro e bromo. — Il solfuro di etilene può aversi in istato di ossisolfuro, di ossicloruro e di ossibromuro in composti variati.

Ossisolfuro d'etilene, C^2H^4SO. — Fu scoperto da Krafts, il quale lo ottenne facendo agire l'acido nitrico fumante, al dissotto di 100°, sul monosolfuro d'etilene, come fu esposto in precedenza. Risulta pur anco dall'azione dell'acqua e dell'ossido d'argento sul solfobromuro. Ad ottenerlo in istato di purezza si aggiunge a poco a poco il monosolfuro all'acido nitrico caldo; si svapora a bagno maria l'eccedenza dell'acido e si lava il residuo cristallino, dapprima con acqua, indi con alcole finchè il lavacro non dà più reazione acida. È solubile nell'acqua, dalla quale cristallizza in prismi acuti romboedrici di 73°. Non si combina cogli acidi; non è intaccato dall'ammoniaca; è decomposto dalla potassa, che ne ingenera del solfuro di etilene ed un corpo bruno e resinoso.

Alcuni avvertono che potrebbe rappresentarsi colla formola $\left.\begin{matrix}C^2H^3S\\H\end{matrix}\right\}O$, ovvero coll'altra $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}S$; ma le sue reazioni non pare che confermino una tale congettura.

Diossisolfuro di etilene, $C^2H^4SO^2$. — Si prepara scaldando del monosolfuro d'etilene in cannello chiuso con acido nitrico fumante a 150°, curando di non oltrepassare la detta temperatura, e cessando allorchè l'operazione non è ancora a termine. Quando il liquido contenuto nel cannello è ben saturo di perossido nitrico, il nuovo prodotto si depone in piccoli cristalli. Si apre il cannello, si versa il liquido nell'acqua, la quale fa deporre una tenue quantità del diossisolfuro, che insieme colla porzione cristallizzata si lava con acqua bollente per disciogliere l'ossisolfuro C^2H^4SO che gli aderisce. Ad averlo puro si fa ridisciogliere nell'acido nitrico concentrato e si riprecipita con acqua. È in forma di cristallini microscopici, prismatici, colle sommità ottuse, insolubile nell'acqua, solubile alquanto nell'acido nitrico comune, decomponibile dalla potassa, che lo scioglie e lo converte in un corpo avente le proprietà di un acido, ma che non è precipitabile dagli acidi.

Idrato di ossisolfuro di etilene, $C^2H^4S^2O,H^2O$. — Guthrie lo ottenne trattando colla potassa caustica il diclorodisolfuro di etilene.

È un liquido giallognolo, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere.

Il diossisolfuro di etilene, $C^2H^4SO^2$, possiede la composizione dell'acido solfoglicolico $\left.\begin{matrix}C^2H^2S\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ od anche $\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H^2\end{matrix}\right\}SO$. Ma dalle proprietà del composto non si ha argomento in conferma di tale supposto.

Ossisolfidrato di etilene ed ossisolfidrato di dietilene, C^2H^6SO e $C^4H^{10}SO^2$. — Per questi composti si legga in GLICOLE.

Solfocloruri di etilene. — Guthrie ne fece conoscere quattro, de' quali fece lo studio in modo particolare.

Diclorosolfuro di etilene, $C^2H^4Cl^2S$. — Fu preparato facendo gorgogliare lentamente il gas etilene nel cloruro di solfo rosso contenuto in un tubo a bolle finchè la saturazione sia presso a termine: avviene assorbimento del gas con isviluppo di calore. Quando la tinta rossa del cloruro di solfo passò al giallo, si scalda fino a 100° e in allora si fa giungere l'etilene in corrente rapida, tanto perchè la reazione sia compiuta, quanto per espellere i composti clorati dell'etilene che si formano col prodotto principale. Il liquido così saturato si fa cadere a goccie nell'acqua scaldata a 80° per decomporre ciò che rimane di cloruro di solfo; si dibatte con nuova acqua alla detta temperatura; si tiene in contatto per qualche tempo con liscivia di soda diluita; si agita con etere anidro per separarne il solfo commisto; si pone a svaporare la soluzione eterea e si ripiglia il residuo colla minor quantità possibile di etere; si svapora di nuovo e si secca il prodotto nel vuoto con acido solforico. È un liquido di un giallo paglierino, di odore pungente simile a quello della senape, di sapore astringente di ramolaccio e che produce azione vescicatoria sulla pelle. In vapore irrita l'epidermide e la distrugge nelle parti più delicate. Ha il peso specifico di 1,408 a 13°. È insolubile nell'acqua, quasi insolubile nell'alcole freddo, lievemente nell'alcole caldo, solubile nell'etere bollente, 1 volume per 50. Scaldandolo si decompone, svolgendo del cloro, dell'acido solfidrico e dei prodotti volatili che contengono solfo e carbonio.

Clorosolfuro di etilene, C^2H^4ClS, ovvero *bicloro-bisolfuro di etilene*, $(C^2H^4)^2Cl^2S^2$. — Neumann lo ottenne in istato impuro col gas etilene ed il bicloruro di solfo, lavandolo con soda per disciogliere il solfo libero, separando col mezzo di una corrente di vapore un prodotto volatile.

Guthrie lo preparò col dicloruro di solfo S^2Cl^2, facendovi gorgogliare l'etilene a 100° e tenendo al sole, indi purificandolo colla digestione nell'acqua scaldata ad 80°, seccandolo, sciogliendolo nell'e-

Digitized by Google

tere ed evaporando la soluzione eterea nel vuoto.

È un liquido giallo pallido, di sapore dolce ed astringente, di odore non molto sgradevole ma che agisce penosamente sulla membrana mucosa. È insolubile nell'acqua, solubile discretamente nell'alcole, solubilissimo nell'etere. Il suo peso specifico a 19° è di 1,346. Non si può distillare perchè si scompone.

La potassa caustica lo converte in idrato di ossisolfuro di etilene:

$$(C^2H^4)^2Cl^2S^2 + 3KHO = \underbrace{[(C^2H^4)^2SO,H^2O]}_{\text{idrato di ossisolfuro di etilene.}} + 2KCl + KHS.$$

In soluzione alcolica dà un precipitato ocraceo col cloruro d'oro, e forma fiocchi bianchi col sublimato corrosivo.

Clorosolfuro di cloretilene, C^2H^3Cl,ClS. — Si forma insieme col composto precedente, tra l'etilene e il dicloruro di etilene, conforme all'equazione

$$2C^2H^4 + 3Cl^2S^2 = 2(C^2H^3Cl,ClS) + 2HCl + 4S.$$

Per prepararlo si fa passare una rapida corrente di etilene secco, per un certo tempo, nel cloruro di solfo, contenuto in ampia storta unita ad un condensatore a reflusso. Cessata la reazione, si distilla entro stortina il liquido, finchè il punto di bollitura arrivi a 180°, affine di scacciare l'acido cloridrico formatosi ed un poco di solfuro di carbonio non decomposto. Si decanta il residuo della storta dal solfo depostosi nel raffreddare, si digerisce per alcune ore nell'acqua a 80° c., indi con liscivia diluita di potassa; si scioglie nell'etere e si procede come nella preparazione del diclorosolfuro di etilene.

È un liquido di un giallo pallido, di sapore dolce ed astringente, di odore aggradevole (quando è recente), simile a quello dell'essenza di cedro mista con menta piperita. Bastano tre o quattro goccie per indurre il male di capo.

È solubile nell'alcole e nell'etere, insolubile nell'acqua. Il suo peso specifico è = 1,599 a 15°. Volendo distillarlo si scompone. Dal cloro è trasformato nel composto $C^2H^2Cl^2,ClS$.

Clorosolfuro di dicloroetilene, $C^2H^2Cl^2,ClS$. — Si consegue facendo gorgogliare il cloro nel composto precedente, tenuto nell'oscuro, da prima a temperatura media, indi a 100°, ovvero col mezzo del cloro sul disolfuro di etile $(C^2H^5)^2S^2$. Si purifica facendovi passare una corrente di anidride carbonica ad iscacciare l'acido cloridrico ed un poco di cloruro di solfo; digerendo coll'etere, e procedendo come si disse di sopra.

Liquido di colore giallo chiaro, di odore soffocante, del peso specifico di 1,219, 1,225 a 13°,5 c. Non si scioglie nell'acqua; si scioglie bensì nell'etere e nell'alcole. Sebbene si decomponga distillandolo all'aria, nondimeno può essere volatilizzato senza che si alteri in corrente di acido carbonico.

Bromosolfuro di etilene, C^2H^4S,Br^2. — Piglia nascimento per la combinazione diretta del bromo col solfuro di etilene.

Corpo solido, di colore giallo, quasi insolubile nell'etere rettificato e nel solfuro di carbonio. Esposto all'aria umida od irrorato con acqua, si converte in un composto ricco di bromo, ed in cristalli bianchi, che sono solubili in quantità maggiore di acqua: la soluzione trattata con ossido di argento per togliere l'acido bromidrico, feltrata e svaporata, fornisce tavole romboedriche di ossisolfuro di etilene C^2H^4OS.

ETILENE CON CLORURI E BROMURI (*chim. gen.*). — Composti nei quali l'etilene si trova associato coi cloruri $PtCl^2$, Fe^2Cl^2, $FeBr^2$, $PtBr^2$: e sembrano risultare dalla combinazione dell'etilene C^2H^4 con residui dei percloruri e perbromuri di platino e di ferro, per una perdita parziale del cloro o del bromo.

Etilene e bicloruro platinoso, $C^2H^4PtCl^2$. — Fu ottenuto la prima volta da Zeise, studiato poscia da Griess e Martius e da Birnbaum.

Fu detto *cloruro di platino detonante* ed *acido etilecloplatinico*.

Nasce dalla reazione tra l'alcole ed il cloruro platinico, distillati insieme. Si svolgono aldeide, acido cloridrico e cloruro di etile, e rimane un liquido bruno che depone in copia una polvere nera e fulminante, che è il composto etilenico-cloroplatinoso:

$$\underbrace{2C^2H^6O}_{\text{alcole}} + \underbrace{PtCl^4}_{\text{cloruro platinico}} = \underbrace{C^2H^4PtCl^2}_{\text{etilene cloroplatinoso}} + \underbrace{C^2H^4O}_{\text{aldeide}} + \underbrace{2HCl}_{\text{ac. cloridrico}} + \underbrace{H^2O}_{\text{acqua.}}$$

Birnbaum riuscì a combinare direttamente l'etilene col cloruro platinoso, affine di verificare che il composto detonante contiene realmente l'etilene formato.

Per prepararlo Zeise suggerì due metodi diversi:

1° Metodo di preparazione. — Si prende una parte di percloruro di platino, privo al possibile di protocloruro, si scioglie in 10 parti d'alcole di 82°,3 centesimali, si distilla finchè il residuo rimanga circa un quinto, applicando un blando calore verso la fine dell'operazione perchè il liquido tenderebbe a traboccare. Si feltra il residuo per separare la polvere

Digitized by Google

nera e infiammabile di platino, e si evapora il feltrato cautamente a secco; si esaurisce con acqua fredda il residuo bruno che è misto con particelle gialle e nere, e la soluzione acquosa che è giallo-bruna si evapora nel vuoto, perchè adoperando il calore si deporrebbe nuova materia bruna. Il residuo che è di color giallo o di un bruno gialliccio non è puro: si ridisciogliè nell'acqua, si rifeltra e si evapora di nuovo nel vuoto sotto campana con potassa caustica; il cloruro etileneplatinoso si ottiene per tal modo in istato di discreta purezza.

2° Metodo. — Ad avere il prodotto più puro, si prende una soluzione acquosa e concentrata del suddetto composto e di sale ammoniaco; le si aggiunge una soluzione acquosa e concentrata di percloruro di platino, finchè continua a formarsi un precipitato di cloruro platinico ammonico; si feltra rapidamente il liquido, si concentra pure rapidamente nel vuoto dapprima con acido solforico, e indi con acido solforico e idrato di potassio. Se ne ottiene un residuo fragile e gommoso, che si lava con tenue quantità di acqua per togliere l'eccedenza del cloruro platinico, poi si discioglie in abbondanza di acqua tiepida, si feltra, e si evapora il feltrato nel vuoto. Così facendo il prodotto riesce più puro.

Birnbaum cercò di combinare direttamente l'etilene col cloruro platinoso, prendendo cloruro platinoso ottenuto dallo scaldamento del cloruro platinico a 250°, sciogliendolo nell'acido cloridrico concentrato a caldo, e indi sottoponendolo all'azione di una corrente di gas etilene. Per agevolare l'assorbimento del gas lo divise in più bottigliette, l'ultima delle quali portava un tubo ad S, contenente una colonna di mercurio alta a sufficienza perchè il gas sopportasse la pressione di 15 centim. all'incirca. Dopo parecchi giorni la soluzione, che dapprima aveva un colore rosso di vino, erasi fatta bruna. Colla quiete si separò una polvere nera tenuissima, e il liquido feltrato messo ad evaporare fornì una massa gommosa, bruna e deliquescente di cloruro etileneplatinoso da purificare.

Il composto quando è puro è una sostanza di colore cedrino pallido, che diviene bruna, indi nera alla luce, e non assorbe l'umidità dall'aria. Si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcole; le soluzioni hanno reazione acida e sono di facile decomposizione.

Sottoponendolo a distillazione secca a calore moderato svolge molto gas acido cloridrico con idrogeno carbonato, lasciando un residuo nero, il quale scaldato in contatto dell'aria arde senza fiamma come fa il carbone, con residuo di platino metallico.

Esposto a forte calore all'aria dapprima si accende, brucia con fiamma e fornisce un residuo di platino di splendore argentino.

Allorchè se ne scalda la soluzione acquosa fino a bollitura, subito si intorbida e depone quasi tutto il platino in istato metallico, svolgendo contemporaneamente gas acido cloridrico e un gas combustibile senza vapori di alcole e di etere. Quando poi la soluzione è tenuta a blanda temperatura, od anche all'ordinaria, e specialmente alla luce, diventa scolorata e depone una materia di consistenza mucosa e bruna. Evaporando la soluzione acquosa non purificata, si decompone in parte; ma se il composto era puro, in allora si può evaporare nel vuoto, senza che si decomponga. L'aggiunta di una quantità notevole di acido cloridrico ne impedisce la decomposizione perfino al punto di bollitura.

Il nitrato d'argento ne precipita cloruro d'argento, poi il liquido s'intorbida e depone materia polverosa nera che contiene platino; una parte del cloro si dimostra combinata nel composto con più intimità dell'altra.

Altre reazioni si hanno pure colla potassa in eccesso, colla magnesia, coll'acido solfidrico, col rame e col mercurio, con formazione di prodotti platinici e detonanti, che non furono studiati.

Il cloruro etilene-platinoso si combina coll'ammoniaca, coi cloruri alcalini e coi cloridrati di parecchie basi organiche.

Cloruro etilene-platinoso ammoniacale,

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\Cl^2\end{matrix}\right\}Pt^{iv},AzH^3.$$

Si prepara trattando una soluzione acquosa concentrata del cloruro etilene-platinoso e di una delle sue combinazioni, col sale ammoniaco o col cloruro di potassio, aggiungendo ammoniaca in lieve eccedenza, oppure carbonato di ammoniaca. Se si usa la combinazione col cloruro potassico, il nuovo composto ammoniacale è nel feltrato; se quella col cloruro ammonico, si può adoperare la potassa in cambio di ammoniaca. L'ammoniaca in eccedenza decomporrebbe il prodotto, onde vale meglio il carbonato di essa.

È un precipitato pultaceo, di un colore giallo chiaro in sul principio, ma che annerisce all'aria ed alla luce, od anche per l'azione dell'acqua o dell'alcole. Scaldato all'aria piglia fuoco e brucia da punto a punto. È poco solubile nell'acqua; la potassa ne svolge ammoniaca; scaldato con un acido fornisce platino metallico. Per distillazione secca è scomposto in prodotti volatili ed in residuo di carbone e platino. L'alcole lo scioglie un po' meglio dell'acqua; l'acido cloridrico diluito lo fa passare al giallo scuro e lo trasforma nel composto seguente:

Doppio cloruro etilene-platinoso ed ammonico. — Si prende il liquido contenente il prodotto della preparazione (secondo il primo metodo) del cloruro etilene-platinoso; si diluisce col quadruplo di acqua dopo che non diede più precipitato col cloruro potassico; si decanta per separare una polvere platinica detonante; si tratta con sale ammoniaco nella proporzione del 16 per 100 rispetto al cloruro platinico

Digitized by Google

usato nella detta preparazione; si concentra ad un terzo, e così trattato e concentrato forma una massa cristallina e scura nel raffreddare, che si sminuzza, si sgocciola dall'acqua madre e si scioglie in un poco d'acqua calda. Tale soluzione si concentra a blando calore fino al punto di cristallizzazione: si lavano poi i cristalli con poc'acqua; si ridisciolgono in maggiore quantità, e la soluzione si pone ad evaporare nel vuoto.

Si ha in prismi obliqui, rombici, trasparenti, splendenti, di un giallo cedrino chiaro, di circa 2 cent. di lunghezza, e che stando all'aria si coprono di pellicella bruna. Contengono 6,18 p. 100 d'acqua, che perdono a 100° e nel vuoto senza decomporsi. La loro solubilità è minore nell'alcole che nell'acqua calda, che ne scioglie 1 p. per 5 di essa.

Doppio cloruro etilene-platinoso potassico,

$$C^2H^4PtCl^2,KCl + H^2O.$$

Si prepara diluendo con quattro volumi d'acqua il liquido grezzo, rimasto nella storta quando si prepara il cloruro etilene-platinoso, decantando, sciogliendo nel liquido decantato del cloruro potassico in quantità di $^1/_4$ il peso del cloruro platinico che fu distillato nell'alcole; e seguendo pel resto il modo di operare che si descrisse pel corrispondente sale platinico ammonico.

Cristallizza in lunghi prismi trasparenti, lucidi, cedrini, di sapore metallico astringente e durevole, di reazione acida, solubili in 5 p. d'acqua calda e meno nell'alcole. Esposti alla luce si coprono di una crosta scura. Contengono 4,72 p.c. d'acqua, che perdono tra 100 a 150° in una corrente di aria secca. La soluzione acquosa, scaldata ad ebollizione, deposita platino metallico; trattata con ammoniaca fornisce un precipitato fioccoso giallo. Quando si scaldano a 200° anneriscono e svolgono gas acido cloridrico ed etilene (Griess e Martius).

Doppio cloruro etilene-platinoso e di sodio,

$$C^2H^4PtCl^2,NaCl.$$

Difficile da cristallizzare. Si scioglie alquanto nell'alcole e forma un liquido giallo, a meno che vi sia un acido presente.

Combinazioni del cloruro etilenico-platinoso coi cloridrati delle basi organiche. — Griess e Martius ottennero un numero cospicuo di tali combinazioni, sulle quali non pubblicarono notizie particolareggiate. Per lo più sono in cristalli esigui. Taluna, fatta bollire, svolge del gas in quantità notevole e depone begli aghetti gialli, poco solubili.

Cloruro etilene-ferroso. — Fu scoperto da Kachler, che dapprima gli attribuì la formola $C^2H^4FeCl^2$, e che poscia la modificò com'è la seguente:

$$C^2H^4Fe^2Cl^2 + 2H^2O.$$

Si ottiene scaldando a temperatura elevata entro cannelli chiusi una soluzione di cloruro ferrico con etere. Si formano cristalli incolori dal nuovo composto. L'etere non dev'essere anidro, dacchè in tal caso non piglierebbero nascimento. La loro genesi, interpretata come fu dal Kachler (*Bull. de la Société chim.*, marzo 1870), non corrisponde al numero degli elementi posti in azione.

Bromuro etilene-ferroso. — Chojnacki cercò di preparare il detto composto per la combinazione diretta dell'etilene col cloruro ferroso; ma poichè nulla conseguì, pensò di operare sul bromuro. L'etilene fu condotto in un tubo a cinque bolle, contenente il bromuro ferroso in soluzione, durando la corrente del gas per più giorni, e sotto la pressione di 12 a 14 centimetri di mercurio. Il liquido si intorbidò. Feltrato ed evaporato in corrente di anidride carbonica, depose cristalli, che lavati con etere rimasero quasi scoloriti, erano deliquescentissimi, imbrunivano all'aria, e calcinati svolsero molto gas combustibile. La loro composizione corrispose alla formola: $C^2H^4FeBr^2 + 2H^2O$.

Ciò condurrebbe a preferire pel composto di cloruro ferroso la prima formola attribuitagli da Kachler $C^2H^4FeCl^2$; ed è anche la più probabile.

Il bromuro etilene-ferroso non si produce per l'azione del ferro ridotto sul bromuro di etilene.

Bromuro etilene-platinoso. — Il gas etilene si unisce direttamente col bromuro platinoso, e ingenera col bromuro di potassio un composto in aghetti di colore giallo chiaro, solubilissimo, della formola

$$C^2H^4PtBr^2,KBr + H^2O.$$

ETILENE-DISOLFOROSO ACIDO (*chim. gen.*). — Ebbe varii nomi, cioè di *acido disolfetolico*, di *acido etil-disolfonico*, di *acido etilenesolforoso*.

Fu scoperto da Buckton ed Hoffmann nel 1856, e studiato da Buff e poi anche da Husemann nel 1862.

La sua formola fu rappresentata in più maniere:

$$C^2H^6S^2O^6 = (C^2H^4)''H^2S^2O^6 = \begin{array}{l} SO^2-OH \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ SO^2-OH. \end{array}$$

Husemann lo ottenne dalla reazione del di- e trisolfocarbonato etilenico coll'acido nitrico fumante:

$$C^2H^4(COS^2) + 4AzHO^3 = C^2H^6S^2O^6 + 4AzO + CO^2 + H^2O.$$

Il solfocarbonato etilenico è sciolto nell'acido nitrico fumante in lieve eccedenza; si scalda in bagno maria finchè si svolgano vapori nitrosi, e si svapora il liquido con aggiungere ripetutamente dell'acqua; si neutralizza col carbonato di piombo; si separa il nitrato di piombo dal nuovo sale col mezzo della cristallizzazione, e questo cristallizza più tardi in forma mammellonare.

Per avere l'acido etilene-disolforoso libero, si

Digitized by Google

scompone il sale piombico col mezzo dell'idrogeno solforato, si concentra fino a consistenza sciloppo sa, si tiene nel vuoto; d'onde rimane coll'aspetto di una massa cristallina raggiata.

Buckton e Hoffmann operarono colla propionammide ed il propionitrile e l'acido solforico fumante: la reazione succede nel modo seguente, con formazione di acido solfopropionico:

$$\underbrace{C^3H^7AzO}_{\text{propionammide}} + 3SH^2O^4 = \underbrace{C^2H^6S^2O^6}_{\text{ac. etilene-disolforoso}} + CO^2 + \underbrace{SH(AzH^4)O^4}_{\text{solfato acido di ammoniaca.}} + H^2O$$

$$\underbrace{C^3H^7AzO}_{\text{propionammide}} + 2SH^2O^4 + H^2O = \underbrace{C^3H^6SO^5}_{\text{ac. solfopropionico}} + \underbrace{SH(AzH^4)O^4}_{\text{solfato ac. di ammoniaca.}} + H^2O$$

Il propionitrile non differendo dalla propionammide che per la sottrazione di H^2O, reagisce nel modo indicato, tranne la separazione nei prodotti di una molecola d'acqua. Si dà tuttavolta la preferenza alla propionammide, dacchè guida a risultati migliori.

Si fa mescolanza di uguali volumi di propionammide e di acido solforico fumante, e si scalda finchè si svolga dell'anidride carbonica e distilli dell'acido propionico. Ne rimane un residuo solido che si scioglie nell'acqua; si neutralizza l'acido solforico rimasto eccedente con marmo in polvere fina; si feltra e si fa bollire il liquido con carbonato di barita per decomporre il bisolfato ammonico, e fintanto che il liquido intorbida in modo permanente una soluzione di cloruro di bario; si feltra di nuovo e si concentra l'etilene-disolfito di ammonio ad averlo cristallizzato. Per ottenere l'acido libero, si fa bollire con acqua di barita; il sale baritico si scompone coll'acido solforico; l'acido rimasto nel liquido si satura di nuovo con carbonato di piombo; questo si fa cristallizzare, indi si ridiscioglie e si scompone coll'acido solfidrico.

È in forma di liquido sciloppo so quando non fu tenuto nel vuoto insieme con acido solforico; ma quando sia costretto a disidratarsi, come si disse, rimane in massa bianca, cristallina, raggiata, contenente 1 molecola di acqua combinata, che perde scaldandolo a 100°. È molto deliquescente. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcole.

In istato anidro si fonde a 94°, nè più si solidifica che a 60°; a più alta temperatura si accende e svolge de' vapori bianchi.

È un acido bibasico e dà nascimento a sali acidi e neutri, i quali sono tutti solubili e cristallizzabili. Le loro formole generali sono

Sali acidi	Sali neutri
$C^2H^4\left\{\begin{matrix}SO^2,OMe'\\SO^2,OH\end{matrix}\right.$	$C^2H^4\left\{\begin{matrix}SO^2,OMe'\\SO^2,OMe'.\end{matrix}\right.$

Etilene-disolfito acido di potassa,
$(C^2H^4S^2O^6)''KH,3H^2O$.
Si concentra in crosta cristallina dura ed incolora.

Etilene-disolfito neutro di potassa,
$(C^2H^4S^2O^6)''K^2$.
È in grossi prismi monoclinici di sei faccie, ben determinati.

Etilene-disolfito di soda neutro, $(C^2H^4S^2O^6)''Na^2$. — Cristallizza molto bene in cristalli appartenenti al sistema rombico.

Etilene-disolfito neutro di ammoniaca,
$(C^2H^4S^2O^6)''(AzH^4)^2$.
È in lunghi prismi monoclinici.

Etilene-disolfito neutro di barita,
$(C^2H^4S^2O^6)''Ba''$.
Buckton ed Hoffmann avendolo preparato dal sale di ammoniaca bollito con acqua di barita, togliendo coll'acido carbonico l'eccedenza della barita, l'ebbero cristallizzato in gruppi stellati di aghetti a sei faccie, con una molecola di acqua combinata, e che diventa anidro a 176°.

Husemann, ottenutolo dal liquido acido giallognolo derivante dall'azione dell'acido nitrico fumante sul solfocarbonato etilenico, lo ritrasse (neutralizzando col carbonato di barita) in piccoli ottaedri rombici ed anidro; coll'acido puro, saturato come si disse, gli risultò in prismi sottili monoclini, più solubile e con 2 molecole di acqua combinata.

Etilene-disolfito di magnesia,
$(C^2H^4S^2O^6)Mg+6H^2O$.
Cristallizza in prismi monoclini, scoloriti e trasparenti, od in tavole, che perdono metà dell'acqua combinata a 100°, ed il restante a 180°. È solubilissimo.

Etilene-disolfito di zinco, $(C^2H^4S^2O^6)Zn$. — È in piccole tavole monocline, di aspetto perlaceo, che non diventano anidre se non scaldando fino a 175°.

Etilene-disolfito di rame, $(C^2H^4S^2O^6)Cu+4H^2O$. — Ha forma di prismi monoclini di un azzurro chiaro, i quali a 100° perdono $^5/_8$ dell'acqua combinata, ed il rimanente a 170°.

Etilene-disolfito di piombo,
$2(C^2H^4S^2O^6,Pb)+3H^2O$.
Cristallizza in prismetti ed in laminette di quattro lati, e quando se ne fa svaporare la soluzione, resta coll'apparenza di una massa gommosa ed amorfa. È molto solubile.

Etilene-disolfito mercuroso, $(C^2H^4S^2O^6)(Hg^2)$. — È in croste bianche, le quali per opera del calore si sdoppiano in acido libero ed in sale basico.

Etilene-disolfito mercurico, $(C^2H^4S^2O^6Hg$. — È in lunghi prismi clinorombici.

Digitized by Google

Etilene-disolfito di argento, $(C^2H^4S^2O^6)Ag^2$. — Cristallizza in tavole monocline.

Si ebbe eziandio un sale acido, in gruppi sferici di cristalli bianchi, corrispondente alla formola

$$(C^2H^4S^2O^6)Ag^2 + (C^2H^4S^2O^6)HAg + 12H^2O.$$

ETILENE-MONOSOLFOROSO ACIDO, $C^2H^6SO^4$. *Vedi* ETIONICO (ISO-) ACIDO.

ETILENE-SODIO (*chim. gen.*). — Allorquando si fa agire il sodio sull'alcole, si forma, come è noto, l'alcole sodato od etilato di sodio C^2H^5NaO, che si concreta in cristalli.

Wanklyn operando col calore sull'etilato di sodio produsse il composto C^2H^4Na,HO, avente una debole causticità, e che rimane inalterato a temperatura elevata, fino a quella cioè in cui il mercurio comincia a bollire.

Trattando l'etilene-sodio coll'acido acetico ne ottenne l'*acetato* C^2H^4Na,OC^2H^3O, che coll'acqua si sdoppia in alcole ed in acetato sodico

$$C^2H^4Na,OC^2H^3O + H^2O = C^2H^6O + C^2H^3NaO^2.$$

L'etilene-sodio non è da confondere coll'*etilenato di sodio o glicole monosodico* (*vedi*), la cui composizione corrisponde alla formola

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\ Na\\ H\end{matrix}\right\}O^2.$$

Nell'etilene-sodio Wanklyn suppose che il sodio intervenga come triatomico, dando origine al radicale monatomico $[Na'''(C^2H^4)'']$; ma la monovalenza di questo radicale può essere spiegata, anche lasciando al sodio l'atomicità che gli è naturale (come osservò il Wichelhaus), poichè saturando una delle valenze dell'etilene, ne rimane sempre una libera $[Na'(C^2H^4)'']'$.

ETILENE (SOLFIDRATO DI). *Vedi* GLICOLE.

ETILENICHE BASI (*chim. gen.*). — Composti nei quali una o più molecole di etilene sono sostituite a due o più atomi d'idrogeno nell'ammoniaca semplice e nella condensata in due o più molecole; od anche, in modo somigliante, nella fosfiaca PhH^3, nella arseniaca AsH^3, semplici o condensate analogamente.

L'etilene C^2H^4 essendo diatomico, tende a surrogare due atomi d'idrogeno nel gruppo idroazotico, e ciò facendo non suole mai farlo per rappresentare i due terzi della atomicità sviluppata dall'azoto nella molecola AzH^3, in guisa da avere $(AzC^2H^4)''H$; ma procede associando insieme due molecole del medesimo, tanto da potersi credere giustamente che pigli il posto di un atomo dell'idrogeno di una, e di un atomo di quella dell'altra:

$$\underbrace{C^2H^4Br^2} + 2AzH^3 = 2BrH + Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\(C^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right.$$

bromuro di etilene.

È ben vero che si riscontrano basi etileniche, nelle quali ad 1 atomo dell'idrogeno ammoniacale è sottentrato un radicale etilenico, ma questo non è più l'etilene, sibbene un residuo monatomico di qualche composto derivante dall'etilene, come sarebbero il residuo $(C^2H^4.OH)'$ dal glicole, e il residuo $(C^2H^4Br)'$ dalla dibromidrina. In tal caso non essendo più l'etilene per sè solo che procede, sibbene il residuo di uno de' suoi derivati, non si può confondere le basi che ne derivano colle ammine dell'etilene, e però chiamarle col nome di monoammine etileniche, in cambio di quello di *idorammine* proposto da Kekulé. È per tale riflessione che preferiamo di trattare in disparte delle idorammine, sì per la loro costituzione e genesi, che per la loro preparazione e proprietà più notevoli.

Si conoscono diammine, triammine e tretrammine etileniche, e quegli che ne scoperse un primo esempio fu il Cloez nel 1853, cui tenne dietro il Natanson nell'anno seguente. Hoffmann nel 1858 ne svelò la costituzione chimica, che indi sviluppò e rese generale collo studio importantissimo che fece intorno alle fosfine ed arsine corrispondenti. Wurtz nel 1859 scoperse le basi idrossietileniche o idorammine, arricchendo per tale maniera la scienza dei primi esempi di alcaloidi ossigenati artificiali, alle quali Hoffmann posteriormente aggiunse la cognizione di altre basi somiglianti, azotate, solforate ed arseniate.

Le tre basi volatili etileniche trovate dal Cloez in precedenza degli altri, furono credute da lui monammine dei radicali monatomici CH (formene), C^2H^3 (acetene) C^3H^5 (propilene) e però le denominò *formenammina*, *acetenammina* e *propilenammina*, loro assegnando le formole

$$\underbrace{CH^3Az = Az\left\{\begin{matrix}CH\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{formenammina}};\quad \underbrace{C^2H^5Az = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{acetenammina}};\quad \underbrace{C^3H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}C^3H^5\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{propilenammina}}$$

La seconda di queste basi, od un suo isomero, fu ottenuta pure da Natanson, il quale abbracciò, per la sua costituzione, l'opinione del Cloez. Hoffmann, facendo agire il dibromuro etilenico coll'ammoniaca, riuscì a produrre i bromuri dai poliammonii etilenici, ingenerati dall'ammoniaca, due, quattro e sei volte condensata, con una, due e tre molecole del bromuro di etilene a norma delle equazioni seguenti:

$$1^a\quad C^2H^4Br^2 + 2AzH^3 = \underbrace{[Az^2H^6(C^2H^4)]''Br^2}_{\text{dibromuro di etilene diammonio.}}$$

Digitized by Google

$$2^a \quad 2C^2H^4Br^2 + 4AzH^3 = 2AzH^4Br + \underbrace{[Az^2H^4(C^2H^4)^2]''Br^2}_{\text{dibromuro di etilene diammonio.}}$$

$$3^a \quad 3C^2H^4Br^2 + 6AzH^3 = 4AzH^4Br + \underbrace{[Az^2H^2(C^2H^4)^3]''Br^2}_{\text{dibromuro di trietilene diammonio.}}$$

La formazione dei composti nominati procede come quella dei monobromuri degli etileammonii; il primo termine piglia nascimento dall'associazione del bromuro etilenico coll'ammoniaca; i successivi dalla reazione tra i due ingredienti in guisa che si forma del bromuro d'ammonio, insieme col dibromuro etilenico ammonico. Il cloruro di etilene si comporta come il bromuro, se non che si mostra meno propenso a reagire, onde per prepararli si preferisce il primo.

Dai dibromuri poi colla potassa o la calce, distillando, si ottengono le basi in istato d'idrati, da cui non si può separare l'acqua combinata coi mezzi consueti, occorrendo che vi si adoperi il sodio. Per questa via si hanno poi le poliammine etileniche libere, le quali sono rappresentate dalle formole

$$Az^2H^4(C^2H^4)'' ; \quad Az^2H^2(C^2H^4)^2 ; \quad Az^2(C^2H^4)^3.$$

La seconda esattamente corrisponde a due molecole della acetenammina di Cloez, mentre la prima e la terza differiscono da due molecole di formenammina e di propilenammina per 2 atomi d'idrogeno in meno. Ma considerando le cifre che furono desunte dalle analisi di Hoffmann ed anche di Cloez, presto apparisce che sussiste maggiore correlazione tra le formole modificate da quelle date in principio, per cui al presente i chimici non istanno più in dubbio a quale delle due si debba concedere la preferenza.

Oltre a ciò, si possono citare altri fatti che stanno in favore della interpretazione più moderna: 1° il punto di bollitura delle tre basi sta entro 117, 170 e 210° rispettivamente, onde le differenze, dalla prima alla seconda di 53°; dalla seconda alla terza di 40°. Ora, stando alla nota legge del diverso grado in cui bollono gli omologhi, se le formole si volessero mantenere come le suppose il Cloez, le differenze non apparirebbero che di 20°. In secondo luogo, qualora si osservi alla densità dei loro vapori, si trova per la prima base, che, a norma delle esperienze di Hoffmann, è =2,00 (il calcolo dà 2,08); mentre la formenammina di Cloez condurrebbe alla densità del vapore =1,014. Per la seconda base si ebbe 2,7 (il calcolo dà 2,9); stando alla formola di Cloez, avrebbe dovuto essere 1,45.

La densità del vapore della prima in istato d'idrato parrebbe invece che favorisse l'ipotesi vecchia; se non che è da notare che, dissociandosi all'alta temperatura in cui si eseguì la determinazione, deve essersi sviluppata in quattro volumi in cambio di due, d'onde il risultato infedele.

Stabilite adunque le formole delle diammine etileniche, esporremo ciò che si riferisce alla loro storia generale e particolare.

Preparazione delle basi etileniche in grande. — Hoffmann si valse già del cloruro di etile che si riscontra fra i prodotti secondarii della preparazione in grande del cloralio per l'ottenimento delle basi etiliche; avendovi anche riscontrato del cloruro di etilene, e del cloruro di etilidene, pensò di giovarsene a preparare in grande le basi etileniche.

Dapprima cominciò a scaldare a 110° tali prodotti (che bollivano tra 70 e 100°) con ammoniaca in eccedenza, in recipiente chiuso, per sei ad otto ore. N'ebbe un liquido bruno, con posatura di sale ammoniaco. Lo feltrò, lo distillò per iscacciarne l'alcole ed i cloruri non intaccati, e il residuo gli fornì piccoli aghetti, che furono fatti ricristallizzare dall'acqua e corrispondevano alla formola

$$Az^2(C^2H^4)H^4,2HCl,$$

cioè a quella del cloridrato di etilene-diammina.

Fatti cristallizzare in grande gli aghi cristallini raggiunsero la lunghezza di 10 a 15 centimetri.

Nelle ultime acque madri trovò cloridrati delle basi etileniche di ordine superiore.

DIAMMINE ETILENICHE.

Il radicale diatomico C^2H^4 come si può associare con due residui monoatomici $(OH)'$ ossia con due ossidrili per dare origine al glicole; così può unirsi a due residui $(AzH^2)'$, che si comportano come monoatomici rispetto ad esso, formando l'etilene-diammina

$$2[C^2H^4(AzH^2)] = \begin{matrix} Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^2H^4 \end{matrix} \right. \\ Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2. \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

Questa poi agendo, come fa l'ammoniaca, con altre molecole dell'etilene, può ingenerare nuove basi, nelle quali C^2H^4 vada sempre sostituendosi ad H^2, tanto che si viene alla diammina dietilenica, ed alla trietilenica $Az^2H^2(C^2H^4)^2$, e $Az^2(C^2H^4)^3$, in cui le atomicità idrogenabili dell'azoto sono via via soddisfatte da quella dell'idrocarburo, fino a piena sostituzione.

Ciascuna poi delle diammine essendo atta a combinarsi con una nuova molecola di bromuro di etilene, se ne avranno de' composti di diammonii, quali sono il bromuro di etilene diammonio, e quello di tetraetilene diammonio

$$Az^2H^2(C^2H^4)^2,C^2H^4Br^2 \text{ e } Az^2(C^2H^4)^3,C^2H^4Br^2.$$

Digitized by Google

Per ottenere gli accennati corpi si fa agire il bromuro di etilene sull'ammoniaca in soluzione alcolica, o meglio ancora nell'acquosa. La reazione non è semplice, quale potrebbesi rappresentare con una equazione come quella data in principio (vedi p. 1090), poichè vi si riscontrano derivati vinilici, cioè dell'idrocarburo C^2H^3, ed altri che provengono dall'ammoniaca condensata tre e quattro volte; ma, tenendo conto del prodotto principale, si può affermare che nella genesi della diammina 2 molecole di ammoniaca con 1 di etilene danno nascimento al bromidrato della diammina monoetilenica; 4 di ammoniaca e 2 di bromuro di etilene formano il bromidrato della dietilenica, più bromuro di ammonio; 6 di ammoniaca e 3 di bromuro di etilene producono bromuro di ammonio ed il bromidrato della trietilenica.

Ad avere poi libere le basi, e disidratate perfettamente, occorre, come già fu avvertito, che si distillino colla potassa concentrata, e si privino dell'acqua mediante la digestione protratta a lungo colla barita idratata da principio, indi col sodio.

La diammina monoetilenica è liquida; la dietilenica è solida, cristallizzabile in cristalli trasparenti e bene sviluppati, i quali nella stagione fredda raggiungono una grossezza notevole; sono volatili, solubili, di forte reazione alcalina, e capaci di neutralizzare gli acidi in modo compiuto. Tutte procedono come due molecole di ammoniaca appaiate, e combinansi con doppia molecola di acido bromidrico e di acido iodidrico, od anche ad un bibromuro glicolico. Formano de' cloroplatinati e dei cloraurati che sono poco solubili. Trattandole coll'acido nitroso, danno nascimento ad ossido di etilene, come dall'equazione (Hoffmann):

$$\underbrace{\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} \\ H^2 \end{matrix}\right. \end{matrix}}_{\text{diammina monoetilenica}} + Az^2O^3 = \underbrace{C^2H^4O}_{\text{ossido di etilene.}} + Az^2 + H^2O$$

Inducendole a reagire cogli eteri cianici forniscono ureee etileniche (Volhard):

$$\underbrace{\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} \\ H^2 \end{matrix}\right. \end{matrix}}_{\text{diammina monoetilenica}} + \underbrace{2\left(Az\left\{\begin{matrix} CO \\ C^2H^5 \end{matrix}\right.\right)}_{\text{cianato di etile}} = \underbrace{Az^4\left\{\begin{matrix} (CO)^2 \\ C^2H^4 \\ (C^2H^5)^2 \\ H^4 \end{matrix}\right.}_{\text{etilene dietilecarbimmide.}}$$

Facendole reagire sui ioduri alcolici monoatomici non succede sostituzione del radicale alcolico al radicale etilenico, ma si compie tra il primo e l'idrogeno ammoniacale, onde si hanno ioduri di diammine miste, che conservano il carattere costitutivo del composto primitivo, e sono capaci di convertirsi in basi libere col mezzo dell'ossido di argento precipitato di fresco. Per esempio, la diammina etilenica e l'ioduro di etile formano per congiunzione il dioduro di etilene dietilammonio:

$$2C^2H^5I + \begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} \\ H^2 \end{matrix}\right. \end{matrix} = \left(\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^2H^4,2HI \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} \\ H^2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right).$$

Quando si aggredisce questo ioduro coll'ossido d argento, come si disse, colla potassa e l'acqua, se ne ha una nuova ammina con radicali misti monatomico e diatomico, come, a cagione d'esempio, la etilene-dietilammina:

$$\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^2H^4,2HI \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} \\ H^2 \end{matrix}\right. \end{matrix} + Ag^2O = 2AgI + H^2O + \begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} \\ H^2. \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

La sostituzione può continuare per l'idrogeno restante, tanto da aversi la diammina etilenetetraetilica $Az^2(C^2H^4)(C^2H^5)^4$, procedendo col fare agire l'ioduro di etile sulle basi dietilica etilenica; poichè ne nasce l'ioduro di etilene tetretile,

$$[Az^2H^2(C^2H^5)^4(C^2H^4)]I^2,$$

il quale coll'ossido d'argento fornisce la seconda base. Da questa con nuovo ioduro di etile si ha il bioduro di un terzo ammonio: $[Az^2(C^2H^5)^6(C^2H^4)]I^2$, d'onde poi la base etilenica-essaetilica.

Fu osservato che l'etilene non può surrogare l'idrogeno ammoniacale che in ragione di *due* molecole per *due* atomi; onde non si avrebbero sostituzioni per numero impari, se nei ioduri degli ammonii etilenici non fossero sostituibili uno per uno gli atomi dell'idrogeno ammonico, cioè quello che può considerarsi annesso all'iodio in istato d'acido iodidrico combinato colla base.

Da ciò si vede che nella reazione fra l'ioduro etilico e la base etilenetilica succede scambio tra l'idrogeno di essa e il radicale alcolico dell'ioduro, onde quello di ammoniacale diventa ammonico, e per così dire esce dal gruppo etilenico, per riassociarvisi affine di costituire l'ammonio che rimane saturato dall'iodio. Similmente apparisce che nell'introdursi dell'etilene nell'ammoniaca succede non solo il raddoppiamento della molecola ammoniacale, ma vi si trasfondono eziandio caratteri diatomici costanti, onde non può fare degli scambii se non diatomicamente. Già notammo gli argomenti che mostrano realmente il detto raddoppiamento; ed ora vediamo di più che, quantunque tutti gli atomi dell'idrogeno non sostituito conservino non estinte le singole atomicità, nondimeno non possono valersene che in istato di atomo addoppiato. Tra i due componenti di tali ammine, ciascuno porta adunque nel composto una parte del-

Digitized by Google

l'indole propria fondamentale: l'ammoniaca vi arreca le tendenze basiche e conserva il tipo; l'etilene vi trasfonde la potenza di agire colla forza di doppia atomicità. Ma è osservabile che gli atomi d'idrogeno addoppiati non si trovano uniti per iscambio delle loro potenze atomiche, come ne' radicali metallici delle combinazioni mercurose e rameose, nelle quali HgHg e CuCu si veggono stretti insieme da un legame di mezza saturazione scambievole:

$$\overset{\prime\prime}{Hg}+\overset{\prime\prime}{Hg}=\left|\begin{matrix}\overset{\prime}{Hg}\\ \overset{\prime}{Hg}\end{matrix}\right.=(Hg^2)''\,;\quad \overset{\prime\prime}{Cu}+\overset{\prime\prime}{Cu}=\left|\begin{matrix}\overset{\prime}{Cu}\\ \overset{\prime}{Cu}\end{matrix}\right.=(Cu^2)''.$$

Stanno adunque insieme per semplice sovrapposizione, mantenuta stabile dall'influenza di $(C^2H^4)''$, non per congiungimento di atomicità scambiate.

Parlammo or ora della sostituibilità monatomica dell'idrogeno ammonico, e di fatto si può ottenere il bioduro dell'ammonio etilene pentaetilico

$$[Az^2(C^2H^5)^5(C^2H^4)H]I^2,$$

d'onde la base corrispondente.

Da ciò si può arguire che nell'ammonio sembra più ragionevole che si riguardi l'idrogeno come ivi esistente in due funzioni, per tre quarti in quella di saturante l'azote idrogenabile, per un quarto nell'altra di apposizione sulla molecola dell'ammoniaca, in guisa da trasformarla in idruro monatomico, onde il cloruro ammonico sarebbe $(AzH^3,H)'Cl$. Questa supposizione verrebbe avvalorata dalle recenti indagini sull'amalgama di ammonio che hanno condotto a riconoscerlo piuttosto come mercurio impregnato di gas ammoniaco e d'idrogeno libero, ossia come una intima mescolanza spugnosa, che non come un composto in cui AzH^4 vi sia combinato con Hg. Pertanto gli ammonii non sarebbero metalli composti, come si va dicendo; sibbene idruri di gruppi ordinati, capaci di funzione monatomica o poliatomica, secondo i numeri degli atomi dell'idrogeno idrurante, in quello stesso modo che i radicali acidi, quale è per es. SO^2, sono capaci di riceverne due di ossidrile HO:

$$(SO^2)''\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}=\left(\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2,$$

e ingenerarne combinazioni saline. Sappiamo che si può obbiettare che l'ammoniaca, quale ammonile, dovrebbe potersi combinare col cloro, col bromo, ecc.; se non che si può rispondere che ciascun radicale tipico ha sempre disposizioni proprie, nel procedere nella combinazione e nell'unirsi cogli altri radicali, e che dell'ammonile si ebbe già l'ossiammoniaca AzH^3O, la quale svela la probabilità dei composti AzH^3S; AzH^3Cl^2 ecc., e che dimostra eziandio come il gruppo AzH^3 sia biatomico, conservando in azione le due atomicità non estinte dell'azoto pentatomico Az^v.

Frattanto, tornando al discorso delle diammine etileniche etiliche, aggiungeremo che la dietilica e la tetraetilica sono liquide e volatili, mentre la penta- e la essaetilica in istato di ossidi ammonici sono fisse e somigliano d'assai all'ossido di tetretilammonio.

Le basi etileno-etiliche sono suscettive d'isomeria, di modo che possono aversi due composti corrispondenti alla stessa formola grezza, una delle quali derivante dal bibromuro di etilene sopra 2 molecole di etilammina; e l'altra dal detto bibromuro sopra una molecola d'ammoniaca ed una di dietilammina, come dalle equazioni

$$1^a\ C^2H^4Br^2+2\left(Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.\right)=\begin{matrix}Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\\C^2H^4,2HBr\end{matrix}\right.\\ Az\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^5,\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

$$2^a\ Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\H\end{matrix}\right.+AzH^3+C^2H^4Br^2=\begin{matrix}Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\C^2H^4,2HBr\end{matrix}\right.\\ Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5.\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Sarebbero isomeriche, non identiche colla diammina dietile-etilenica, prossime per proprietà ma non pertanto diverse, per cui è necessario che nel rappresentarle si tenga conto del modo di loro formazione, collocando i residui della reazione uno al di sotto dell'altro, e congiungendoli col radicale diatomico C^2H^4, e tenendo la stessa regola per le fosfine e le arsine.

Dopo avere trattato delle cose generali sulle diammine etileniche, verremo a ragionare in particolare di ciascuna.

Diammina monoetilenica od *etilene-diammina*, $Az^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\H^4\end{matrix}\right.$. — Fu scoperta da Cloez nel 1853, e le diede il nome di formeniaca e formilammina. Hoffmann ne ripigliò lo studio, dimostrando col mezzo dell'analisi e della densità del vapore che contiene più idrogeno di quello assegnatole dallo scopritore, e che deve avere la formola $Az^2(C^2H^4)H^4$.

Per prepararla si fa agire il bibromuro di etilene sull'ammoniaca alcolica a temperatura ordinaria, ovvero sull'acquosa, a 100°. Si ottiene ad una volta insieme colla diammina dietilenica e colla trietilenica, ed altre basi derivanti dalla condensazione di 3 e 4 molecole di ammoniaca; ma sono in istato di bromuri, per cui debbono essere convertite in idrati o colla potassa, o coll'ossido d'argento e l'acqua, per via di ebollizione. Si disidratano le basi miste, dapprima colla barita semplice, indi col sodio; si sottopongono alla distillazione, e raccogliendo ciò che passa a 117°, si ha la diammina monetilenica.

Quando si tratta il cianogeno con acqua, stagno e acido cloridrico, se ne forma una tenue quantità in istato di cloridrato. Si toglie coll'acido solfidrico lo

Digitized by Google

stagno discioltosi, e si precipita la base col cloruro platinico; si purifica il cloroplatinato facendolo più volte ricristallizzare. La reazione succede conforme all'equazione

$$\underbrace{C^2Az^2}_{\text{cianogeno}} + H^8 = \underbrace{Az^2,C^2H^4,H^4}_{\text{diammina dietilenica.}}$$

Liquido scilopposo, incoloro, solubilissimo nell'acqua, alcalinissimo, col punto di bollitura a 17° senza che si scomponga. Il suo vapore ha la densità di 2,00; il calcolo avrebbe dato 2,07.

Si combina cogli acidi, coi quali forma dei sali cristallizzabili e neutri; trattata col bibromuro di etilene, ingenera le diammine dietilenica e trietilenica, ed altri derivati di maggiore condensazione allorquando si scalda al di sopra di 100° e purchè la diammina vi si trovi in eccedenza; coll'acido nitroso produce azoto libero, ossido di etilene ed acqua; dando pur anco nascimento ad un composto intermedio e ad acido ossalico.

Trattandola coll'ioduro di etile e con quello di metile, indi coll'ossido d'argento, se ne hanno diammine etiloetileniche e metiloetileniche; coll'ossalato d'etile in soluzione alcolica si forma un corpo cristallizzato in lunghi aghi, il quale non è altro che l'ossammetana dell'etilenediammina, acido ammidato sul quale agiscono le monammine e le diammine, e della formola:

$$[(C^2O^2)^2,Az^2(C^2H^4)''H^4]'' \left.\begin{matrix} \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Idrato della diammina etilenica $Az^2 \left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^4, \end{matrix}\right. 2OH.$

Si ritrae dal dibromuro col mezzo della potassa o dell'ossido di argento coll'acqua. Sebbene resista con forza alla disidratazione, tuttavolta sembra che si sdoppii quando se ne vuole determinare la densità del vapore, poichè Hoffmann con introdurvi barita caustica vide diminuirne di metà il volume, onde ne argomentò che l'idrato nel volatilizzare si sdoppii in due volumi della base e due di vapore acquoso.

Diammina dietilenica od *etilenediammina*,

$$Az^2 \left\{\begin{matrix} (C^2H^4)^2 \\ H^2. \end{matrix}\right.$$

È l'*acetenammina* di Cloez, e l'*acetosammina* di Gerhardt. Si ottiene insieme colla precedente come fu esposto in addietro.

Da quanto pare, si potrebbe avere in due forme diverse, cioè nella liquida come la conseguì il Cloez, e nella solida e cristallizzata come riuscì al Natanson, il quale la preparò prendendo 1 p. di bicloruro di etilene e 5 p. di ammoniaca concentrata, scaldandoli a 150°, per alcune ore, in cannello di vetro sigillato a lampada. Il liquido si fa giallo, diviene omogeneo e contiene molto sale ammoniaco. Si svapora il liquido finchè il sale ammoniaco comincia a cristallizzare; si separa l'acqua madre; si secca coll'idrato di barita in eccedenza. Nel raffreddare diventa duro, e in allora s'introduce in pallone con alcole assoluto, e si svapora a secco la soluzione alcolica, preservandola dall'acido carbonico. Se ne ha l'*idrato*, che si fa sciogliere nell'acqua e si distilla. A 150° comincia a separarsi dagli elementi dell'acqua, e passano gocciole oleose. Si opera in bagno di olio, non valicando i 220°.

Natanson la descrive come un olio giallognolo, poco fluido, di odore ammoniacale.

L'acetenammina di Cloez o modificazione liquida bolle a 170°; la densità del suo vapore è 2,7; la teoria darebbe 2,9.

La dietilenediammina, quando è trattata col dibromuro di etilene, può dar nascimento a parecchi composti poliatomici, purchè vi sia un eccesso della diammina libera; reagisce eziandio cogl'ioduri d'etile e di metile, e fornisce composti etilenetilici ed etilenemetilici.

Trietilenediammina o propilenammina di Cloez. — Si forma insieme colle due precedenti e si disidrata col mezzo della barita e del sodio; avendo un punto di bollitura più elevato che non la etilene-diammina e la dietilene, può esserne separata col mezzo della distillazione frazionata. Bolle a 210° e la densità del suo vapore corrisponde a 2 volumi. È solubilissima nell'acqua; ha reazione alcalinissima e si conduce come le due precedenti. Si combina con 2 molecole d'ioduro di etile e ne ingenera il biioduro di trietilene-dietilammonio: $Az^2 \left\{\begin{matrix} (C^2H^4)^3 \\ (C^2H^5)^2, \end{matrix}\right. I^2.$

Etilenediammine a radicali misti. — Queste ammine che contengono radicali monodiatomici possono essere preparate o trattando le etilenediammine già descritte con ioduri alcolici monoatomici, oppure facendo reagire il bromuro di etilene sulle monammine etiliche, metiliche, ecc.

Etilene-dietildiammina (*bromidrato di*),

$$Az \left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right.$$
$$Az \left\{\begin{matrix} C^2H^4,2HBr \\ H \\ C^2H^5. \end{matrix}\right.$$

Hoffmann ottenne questo bromidrato insieme con quello della dietilene-dietildiammina, trattando l'etilammina col bromuro di etilene. Forma de' bei cristalli incolori e da essa si ottiene l'idrato della base.

Idrato della etilene-dietildiammina. — Per averlo libero si distilla il bromidrato già descritto con ossido d'argento ed acqua e si concentra nel vuoto. La densità del suo vapore corrisponde a 4 volumi e la sua formola è:

$$Az \left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right.$$
$$Az \left\{\begin{matrix} C^2H^4,(OH)^2 \\ H \\ C^2H^5. \end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

Trattando l'idrato coi diversi acidi se ne hanno i sali relativi, che in generale sono ben cristallizzati.

Etilenedietildiammina libera. — Si tratta colla barita caustica l'idrato, con che la base rimane in istato libero.

È solida e per l'aspetto rassomiglia all'acido stearico; è solubile nell'acqua, causticissima, di odore ammoniacale. La sua formola è:

$$\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ H \\ C^2H^5 \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

Dietilene-dietildiammina. — Abbiamo detto che se ne ottiene il bromidrato insieme con quello della etilene-dietildiammina allorchè si tratta l'etilammina col bromuro di etilene. Dal bromidrato per mezzo dell'ossido d'argento e dell'acqua si ritrae l'idrato, il quale è un liquido vischioso, che bolle a 185° e dà nascimento a sali che per lo più sono solubilissimi. Ha per formola:

$$\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ (C^2H^4)^2,(OH)^2 \end{matrix}\right. \\ Az\ C^2H^5. \end{matrix}$$

Cloroplatinato della detta base. — Si fa sciogliere l'idrato nell'acqua e si satura coll'acido cloridrico, indi si precipita col bicloruro di platino: ovvero si fa bollire il bromidrato della stessa col cloruro d'argento, si feltra la soluzione calda, si lascia raffreddare e le si aggiunge il cloruro platinico. È poco solubile nell'acqua fredda ed è ben cristallizzato.

Etilene-tetretildiammina (*iodidrato di*),

$$\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^2H^4.H^2I^2 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

Hoffmann l'ottenne insieme coll'ioduro della base susseguente sottoponendo l'etilenediammina all'azione successiva dell'ioduro d'etile e dell'ossido d'argento:

$$\underbrace{\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ C^2H^4 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix}\right. \end{matrix}}_{\text{etilene dietildiammina}} + 2C^2H^5I = \underbrace{\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^2H^4.H^2I^2 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right. \end{matrix}}_{\text{iodidrato d'etilene tetretildiammina.}}$$

$$\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^2H^4.H^2I^2 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right. \end{matrix} + 2AgI + \underbrace{\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^2H^4.(OH)^2 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right. \end{matrix}}_{\text{idrato d'etilene tetretildiammina.}}$$

Dall'idrato col mezzo della barita si ha l'etilene-tetretildiammina libera, la quale combinandosi coll'ioduro d'etile può ingenerare il bioduro di etilene exetildiammonio.

Metiletileneammina. — Quando si fa agire ioduro di metile sull'etilene e la dietilene-diammina, si conseguono le basi etilenemetiliche corrispondenti alle basi etilate già descritte. È da notare frattanto che l'ioduro di metile agendo sull'etilenediammina, dà origine in modo più particolare e senza reazioni intermedie al bioduro di etilene-exametildiammonio:

$$\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} (CH^3)^2 \\ C^2H^4.2CH^3I \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} (CH^3)^2. \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

TRIAMMINE E TETRAMMINE ETILENICHE.

Non solo due molecole di ammoniaca, ma pur anco tre, quattro ecc. molecole della stessa possono essere condensate insieme per la sostituzione del radicale diatomico C^2H^4 a 2 atomi d'idrogeno tolti da due gruppi consecutivi di AzH^3, formando basi etileniche di un ordine più elevato e composti stabili, capaci di nuove sostituzioni agli atomi rimanenti dell'idrogeno ammoniacale, come si disse per le basi monoetileniche e dietileniche. La serie dei derivati possibili da conseguire è indefinita, poichè può procedere innanzi finchè nuovi gruppi di ammoniaca trovan modo di essere saldati col mezzo di successive molecole di etilene; laonde si hanno

$$\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} H^2 \end{matrix}\right. \end{matrix};\quad \begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} H \\ C^2H^4 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} H^2 \end{matrix}\right. \end{matrix};\quad \begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} H \\ C^2H^4 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} H \\ C^2H^4 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} H^2. \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

Hoffmann, rappresentando con R'' l'etilene od un radicale diatomico qualunque, diede, per esprimere le diverse combinazioni possibili del radicale col gruppo ammoniaco, l'equazione seguente:

$$nR''Br^2 + 2nAzH^3 = (R''nH^{2n+4}Az^{n+1})Br^{n+1} + (n+1)AzH^4Br.$$

Egli riconobbe che facendo agire il bromuro d'etilene sull'ammoniaca, non solo pigliano nascimento le diammine, ma eziandio le triammine e le tetrammine etileniche, le quali nel gruppo ammoniaco corrispondono agli alcoli polietileniei.

I bromidrati di queste poliammine si formano specialmente allorquando si fa agire il dibromuro di etilene con ammoniaca in eccedenza, ovvero con una monammina contenente un solo radicale alcolico e scaldando oltre i 100°. Dopo avere trattati i loro bromidrati colla potassa, indi colla barita, affine di averne le diverse ammine anidre in mescolanza, si distilla al dissotto di 200° perchè passino quelle che sono volatili a detta temperatura, e se ne ha a residuo fisso un liquido oleoso, solubile nell'acqua e nell'alcole, di reazione fortemente alcalina, che attira

Digitized by Google

l'acido carbonico dall'aria e che contiene parecchie poliammine di grado superiore. Neutralizzandolo con diversi acidi, se ne hanno dei sali neutri, e che spesse volte sono ben cristallizzati. Sembra che ve ne siano diverse serie, il cui numero al massimo è uguale al numero degli atomi d'azoto che contengono: sono generalmente solubili nell'acqua, meno solubili nell'alcole ed insolubili nell'etere.

Formano dei cloroplatinati e dei cloroaurati, che per lo più cristallizzano con facilità, che sono poco solubili, e che danno mezzo di separarle ad una ad una, sebbene fino ad un certo punto.

Quando si tratta la base od il suo idrato coll'acido cloridrico, secondo che l'acido è in grande eccedenza o scarso, se ne ottengono dei cloridrati di saturazione diversa, per cui si hanno, per la dietilenetriammina, il cloridrato normale

$$Az^3(C^2H^4)^2H^5,3HCl;$$

poi il dicloridrato, $Az^3(C^2H^4)^2H^5,2HCl$, e fors'anche il monocloridrato $Az^3(C^2H^4)^2H^5,HCl$.

Non solo a ciascheduno dei detti cloridrati corrisponde un proprio cloroplatinato normale, quali, ad esempio,

$$2[Az^3(C^2H^4)^2H^5,3HCl],3PtCl^4;$$
$$Az^3(C^2H^4)^2H^5,2HCl,PtCl^4,$$

ma pur anco ciascuno dei detti cloridrati può dare origine a varii cloroplatinati, quali sono quelli che si ottengono pel cloridrato normale:

$$2[Az^3(C^2H^4)^2H^5,3HCl],3PtCl^4$$
$$Az^3(C^2H^4)^2H^5,3HCl,PtCl^4$$
$$2[Az^3(C^2H^4)^2H^5,3HCl],PtCl^4.$$

La formazione di un numero così ragguardevole di cloroplatinati impedisce che se ne possa fare lo studio, ed anche oppone una difficoltà notevole al processo di separazione delle basi miste col mezzo dei loro sali platinici. Nondimeno, siccome il primo dei tre cloroplatinati è facile da conseguire e cristallizza ottimamente, se ne può trarre partito per avere separata la dietilenetriammina.

Allorquando si trattano queste poliammine anidre co' ioduri alcolici monoatomici, si ottiene la sostituzione di una parte o di tutto l'idrogeno ammoniacale coi radicali alcolici, come si prevede dalla teoria, e perciò il numero dei derivati diventa ragguardevolissimo.

Dietilenetriammina, $Az^3\left\{\begin{matrix}2C^2H^4\\H^5\end{matrix}\right.$. — Allorquando si fa agire il bromuro di etilene sull'ammoniaca, e si separano le basi che distillano al dissotto dei 200° rettificando poscia parecchie volte ciò che passa fra 200 e 230°, il prodotto che si ottiene consta quasi esclusivamente della dietilenetriammina e di trietilenetriammina $Az^3\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\H^3\end{matrix}\right.$.

Hoffmann, che fu lo scopritore di tutte queste diverse basi, ne tentò la separazione col mezzo dei loro composti salini, poichè, avendo esse il punto di ebollizione molto vicino, non si poteva per via di distillazione. Notammo già di sopra come diano nascimento a diversi cloroplatinati, ed Hoffmann avendo riconosciuto le circostanze in cui si formano i meglio determinati, potè riuscire a disgiungere l'una dall'altra. Ottenute così da sole, distillò taluno dei sali della prima coll'idrato di potassa e la barita caustica, e l'ebbe in istato libero.

È un liquido oleoso di forte reazione alcalina, solubile in qualsivoglia proporzione nell'acqua e nell'alcole, e quasi insolubile nell'etere; bolle a 208°, ma soffrendo un'alterazione parziale, il che impedì di riconoscere la densità del suo vapore. Neutralizza compiutamente gli acidi e ne ingenera dei sali ben definiti, che per lo più cristallizzano magnificamente, sono solubilissimi nell'acqua, difficilmente solubili nell'alcole, insolubili nell'etere, e che trattati con idrato di potassio solido, danno libera la base in forma di un liquido oleoso e quasi incoloro, che attira rapidamente l'acido carbonico dell'aria.

Cogli acidi cloridrico, bromidrico e iodidrico dà origine al *tricloridrato*, al *tribromidrato* ed al *triiodidrato*, sali che sono notevoli per la facilità onde si hanno in bei cristalli.

Cloroplatinato di dietilenetriammina,

$$2[Az^3\left\{\begin{matrix}2C^2H^4\\H^5\end{matrix}\right.,3HCl],3PtCl^4.$$

È in aghetti bellissimi, di colore giallo d'oro. Quando si fa ridisciogliere e si vuole ricristallizzarlo non si ottiene più qual era prima, e il nuovo sale ha per formola $Az^3\left\{\begin{matrix}2C^2H^4\\H^5\end{matrix}\right.,3HCl,2PtCl^2$, mentre nel tempo stesso sono ingenerati dei composti, quasi insolubili nell'acqua, in cui Hoffmann crede che si contengano basi platinosostituite, deducendolo dalla strabocchevole proporzione del metallo che contengono.

Trietilenetriammina, $Az^3\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\H^3\end{matrix}\right.$. — Dicemmo già che si ingenera nella formazione dell'altra base polietilenica. È un liquido oleoso che bolle a 216° e si altera lievemente nella distillazione. Ha le proprietà generali indicate per la dietilenetriammina. Si combina cogli acidi e forma dei sali più solubili di quelli della base precedente, con tendenza maggiore ad essere imperfettamente satori e perciò di più difficile preparazione. Tanto la base precedente quanto questa non dimostrano quella propensione che hanno le diammine a produrre degli idrati ben definiti.

Quando si combina cogli acidi produce dei sali che sono triatomici e diatomici, e fors'anco dei monoatomici.

Digitized by Google

Tribromidrato e triiodidrato di trietilenetriammina,

$$\underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\H^3\end{matrix}\right., 3HBr}_{\text{tribromidrato}} \quad e \quad \underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\H^3\end{matrix}\right., 3HI}_{\text{triiodidrato.}}$$

Si preparano usando l'acido bromidrico e l'acido iodidrico in grande eccedenza. Sono ben cristallizzati, e le loro soluzioni posseggono una reazione fortemente acida.

Quando nella preparazione si adopera solo l'acido sufficiente ad avere una debole reazione acida nel liquido, in allora si ottengono cristallizzati il dibromidrato ed il diiodidrato:

$$\underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\H^3\end{matrix}\right., 2HBr}_{\text{dibromidrato}}; \quad \underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\H^3\end{matrix}\right., 2HI}_{\text{diiodidrato.}}$$

Aggiungendo della base libera alle soluzioni dei sali di acidi, se ne hanno composti in cui le proporzioni del bromo e dell'iodio sono diminuite. Quantunque Hoffmann non riuscisse a conseguire i sali monoatomici in istato di purezza perfetta, nondimeno dall'analisi loro non rimase dubbio circa alla loro esistenza, e in modo particolare del bromidrato

$$Az^3\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\H^3\end{matrix}\right., HBr.$$

Cloroplatinato di trietilenetriammina,

$$2\left[Az^3\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\H^3\end{matrix}\right., 3HCl\right].3PtCl^4.$$

È uno dei più bei composti che si abbiano dalla base. Cristallizza in lunghi aghi di colore giallo d'oro, discretamente solubili nell'acqua, di guisa che col suo mezzo si può riconoscere la purezza della triammina trietilenica, poichè i sali platinici delle diammine etileniche e della triammina trietilenica sono assai meno solubili nell'acqua. Non può essere ricristallizzato senza soggiacere a decomposizione.

Quando si tiene in contatto con un'eccedenza del cloridrato della base, il sale platinico a termine di un giorno o due passa dalla forma di sottili aghetti a quella di prismi ben determinati e di grossezza notevole, che contengono 8 per 100 di meno di platino, rispetto al composto precedente.

Il nuovo sale platinico sembra avere la formola

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\H^3\end{matrix}\right., 3HCl\right].PtCl^4.$$

Trattandolo con acqua soggiace a decomposizione, per cui non si può avere in istato di purezza perfetta.

Cloroaurato di trietilenetriammina,

$$Az^3\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\H^3\end{matrix}\right., 3HCl,AuCl^3.$$

Si ottiene cristallizzato in lamine di color giallo, solubili nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, e che può farsi di nuovo cristallizzare nell'alcole senza decomposizione. Tuttavolta, quando si fa bollire a lungo, si altera con posatura d'oro metallico.

Notammo che le due basi descritte sono capaci di ricevere in sostituzione del loro idrogeno ammoniacale più atomi di radicali alcolici monatomici, ed ora aggiungiamo che parecchi di tali derivati furono ottenuti e fattone lo studio.

Tetretilenetriammina, $Az^3\left\{\begin{matrix}4C^2H^4\\H\end{matrix}\right.$. — Hoffmann l'ottenne in istato di bromidrato, col lasciare a sè per qualche mese una mescolanza di bromuro di etilene con ammoniaca alcolica. Si depose una materia bianca, che era un misto di bromuro di ammonio e di un corpo amorfo quasi insolubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, che trovò essere una combinazione di tetretilenetriammina con 1, 2, 3 molecole di acido bromidrico, il quale può essere tolto, seguitando la digestione con ammoniaca in eccesso. Ne ebbe i composti idrossilati corrispondenti, amorfi ed insolubili, da cui preparò i sali della base.

Dietilene dietiltriammina, $Az^3\left\{\begin{matrix}2C^2H^4\\2C^2H^5.\\H^3\end{matrix}\right.$ — Si forma per l'azione del bromuro di etilene sull'etilammina e si separa facilmente da tutte le altre basi che sono ingenerate insieme con essa, perchè il suo cloridrato è il solo fra i cloridrati delle poliammine di grado superiore che sia insolubile nell'alcole. Si riscontra tra le basi che hanno il punto di ebollizione superiore ai 200°.

Forma diversi *iodidrati*, i quali sono più solubili nell'alcole del cloridrato, e se ne conoscono due:

$$Az^3\left\{\begin{matrix}2C^2H^4\\2C^2H^5,3HI\\H^3\end{matrix}\right. \quad e \quad Az^3\left\{\begin{matrix}2C^2H^4\\2C^2H^5,2HI\\H^3.\end{matrix}\right.$$

Nitrato. — Cristallizza in larghe tavole quadrangolari, è discretamente solubile nell'acqua ed ha per formola: $Az^3\left\{\begin{matrix}2C^2H^4\\2C^2H^5, 3(AzHO^3).\\H^3.\end{matrix}\right.$

Dietilene trietiltriammina e trietilene trietilammina. — Se ne conoscono i bromidrati

$$\underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}2C^2H^4\\3C^2H^5, 3BrH\\H^3\end{matrix}\right.}_{\text{bromidrato di dietilene-trietilammina}} \quad e \quad \underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\3C^2H^5, 3HBr\end{matrix}\right.}_{\text{bromidrato di trietilene-trietilammina.}}$$

Si ottengono questi due sali insieme coi bromidrati di altre mono-, di- e triammine quando si fa agire il bromuro di etile sulle triammine etileniche; da essi possono aversi le basi libere, le quali hanno il punto di ebollizione compreso tra 220 e 250°.

Ambedue danno nascimento a sali neutri, cristallizzati, solubilissimi nell'acqua, meno solubili nell'alcole.

Digitized by Google

Formano cloroplatinati e cloroaurati, la cui composizione è rappresentata da

Sale platinico della dietilene-trietilammina:

$$2\left[Az^3\left\{\begin{matrix}2C^2H^4\\3C^2H^5,\ 3HCl\\H^3\end{matrix}\right.\right],\ 3PtCl^4$$

Sale aurico della medesima:

$$Az^3\left\{\begin{matrix}2C^2H^4\\3C^2H^5\ 3HCl,\ 3AuCl^3.\\H^3\end{matrix}\right.$$

Sale platinico della trietilene triammina:

$$2\left[Az^3\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\3C^2H^5,\ 3HCl\end{matrix}\right.\right],\ 3PtCl^4.$$

Sale aurico della medesima:

$$Az^3\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\3C^2H^5,\ 3HCl,AuCl^3.\end{matrix}\right.$$

Sono sali solubilissimi, che non si depongono cristallizzati se non dalle loro soluzioni molto concentrate.

Coll'ioduro di metile fatto agire sulle diammine etileniche si hanno i composti corrispondenti metiletilenici.

Trietilene-tetrammina, $Az^4\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\H^6\end{matrix}\right.$.— Hoffmann supponendo che si dovesse riscontrare tra i prodotti aventi un punto elevatissimo di bollitura, del bromuro di etilene sull'ammoniaca, trattò coll'ossido di argento la mescolanza che si forma in tal caso, affine di rendere libere le diverse basi ingenerate, e n'espulse le volatili mediante il vapor d'acqua; indi precipitò col cloruro platinico il residuo, e ne ebbe dei precipitati diversi, ma di proprietà talmente analoghe, che non potè separare quello della base cercata. In allora sottopose a reazione insieme l'etilene-diammina col bromuro d'etilene, a temperatura di 100°, entro cannelli chiusi e per più ore, e vi riscontrò i bromidrati di etilammina, di etilene tetraetilammina e di etilene octietilammonio. La formazione della tetrammina è espressa dall'equazione:

$$2\left[Az^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\H^4\end{matrix}\right.\right] + C^2H^4Br^2 + 2HBr = Az^4\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\H^6\end{matrix}\right.,4HBr.$$

L'acido bromidrico indicato nel primo termine deriva da reazioni secondarie.

La tetrammina etilenica è un liquido alcalinissimo; si rende libera dall'acido bromidrico mediante l'ossido d'argento. Evaporandola, si riduce in una materia sciloppo sa che non ha tendenze a cristallizzare.

Il suo *cloroplatinato* ha per formola:

$$Az^4\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\H^6\end{matrix}\right.,4HCl,2PtCl^4.$$

È una polvere giallo-pallida amorfa, quasi insolubile nell'acqua.

Trietilene-octetile-tetrammonio (*tetrabromuro di*), $Az^4\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\8C^2H^5,Br^4.\\H^2\end{matrix}\right.$ — Dalla reazione del bromuro di etilene sulla dietilammina, in cannelli chiusi, a 100° e per più ore, pigliano nascimento bromuro di etilammonio, dibromuro di etilene-tetretilammonio, e il detto tetrabromuro.

È facile separarne le basi rispettive: si trattano con ossido d'argento; vi si fa agire sopra il vapore di acqua in corrente prolungata, e l'ossido di trietilene octetilammonio rimane fisso nella storta. La reazione d'onde s'ingenera la detta base è espressa dall'equazione:

$$8\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.\right] + 4C^2H^4Br^2 = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\4C^2H^5,Br^2\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{bromuro di etilene-tetretilammonio}} + \underbrace{2\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5,HBr\\H\end{matrix}\right.\right]}_{\text{bromidrato di dietilammina}} + \underbrace{Az^4\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\8C^2H^5,Br^4\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{bromuro di trietilene-octetilammonio.}}$$

I composti della base octetilata sono notevoli pei loro caratteri ben definiti; essendo capaci di cristallizzare, non tornò difficile poterli studiare.

Il *cloroplatinato*, $Az^4\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\8C^2H^5,Cl^4,2PtCl^4\\H^2\end{matrix}\right.$, è quasi insolubile nell'acqua. Precipitato da una soluzione diluita e scaldato lievemente, si ha in laminette cristalline. Hoffmann se ne giovò per ottenere altri sali della base. Trattato coll'idrogeno solforato, ne ottenne il cloridrato, di cristallizzazione difficile, e che col percloruro d'oro ingenerò il

Cloraurato, $Az^4\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\8C^2H^5,Cl^4,4AuCl^3\\H^2\end{matrix}\right.$, sale cristallino.

Il cloridrato puro coll'ossido di argento forni la *base libera* $Az^4\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\8C^2H^5(HO)^4\\H^2\end{matrix}\right.$, potentemente alcalina, e che possiede i caratteri generici delle basi mono-, di- e triammoniche non volatili, già descritte.

Trattandola coll'acido iodidrico si converte nel-

Digitized by Google

l'*iodidrato* o *ioduro*, $Az^4\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\8C^2H^5,I^4\\H^3\end{matrix}\right.$, corpo solubilissimo nell'acqua, e che può essere deposto dalla soluzione alcolica in cristalli solubilissimi.

Trietilene-monetile-tetrammonio (*ioduro di*), $Az^4\left\{\begin{matrix}3C^2H^4\\9C^2H^5,I^4\\H\end{matrix}\right.$. — Fu ottenuto mediante la reazione tra la base libera e l'ioduro d'etile. È un composto cristallizzato magnificamente, meno solubile nell'alcole dell'ioduro precedente.

Pentetilene-tetretile-tetrammonio (*bromuro di*), $Az^4\left\{\begin{matrix}5C^2H^4\\4C^2H^5,Br^4\\H^3\end{matrix}\right.$. — Si ingenera insieme con altre basi in numero non meno di 5 a 7 nella reazione a 100°, entro cannelli chiusi, tra il bromuro d'etilene e l'etilammina. Evaporando il liquido risultante dalla reazione, si ha una massa cristallina dei bromidrati misti che si decompongono coll'ossido d'argento per avere le basi libere, le quali, sottoposte all'azione del vapore di acqua, si dividono in volatilizzate ed in un residuo liquido fisso, di forte alcalinità, il quale per lo più suol essere formato unicamente d'idrato di pentetilene-tetretilammonio

$$Az^4\left\{\begin{matrix}5C^2H^4\\4C^2H^5,H^4O^4\\H^3.\end{matrix}\right.$$

I sali a cui dà origine questa base sono solubilissimi e cristallizzano con somma difficoltà; il cloroplatinato ed il cloroaurato sono invece precipitati gialli ed amorfi, lievissimamente cristallini, aventi le formole:

$$Az^4\left\{\begin{matrix}5C^2H^4\\4C^2H^5,Cl^4,2PtCl^4\\H^3\end{matrix}\right. \quad Az^4\left\{\begin{matrix}5C^2H^4\\4C^2H^5,Cl^4,4AuCl^3\\H^3.\end{matrix}\right.$$

Questo ammonio, come è manifesto, contiene due atomi d'idrogeno sostituibili, che in effetto possono essere surrogati dall'etile, sebbene con difficoltà, quando si fa agire la base coll'ioduro di etile. Da esso pertanto l'Hoffmann ottenne il pentetilene pentetilico tetrammonio $Az^4\left\{\begin{matrix}5C^2H^4\\5C^2H^5,(HO)^4\\H,\end{matrix}\right.$ ed il pentetilene-exetilico-tetrammonio, $Az^4\left\{\begin{matrix}5C^2H^4\\6C^2H^5,(HO)^4.\end{matrix}\right.$

Exetilene-tetretile-tetrammonio (*bromuro di*), $Az^4\left\{\begin{matrix}6C^2H^4\\4C^2H^5Br^4.\end{matrix}\right.$ — Nella reazione tra il bromuro d'etilene e l'etilammina si ottiene qualche volta anche il bromuro di questo tetrammonio. Ma si può conseguire in istato puro per l'azione del bromuro di etilene sulle diammine etilenedietilica o dietilenedietilica.

Monammine con radicali etilenici.

Vedemmo in addietro come l'etilene $(C^2H^4)''$, essendo radicale diatomico, tenda a consociare insieme due molecole di ammoniaca, e come quando esso pure va condensandosi, seguiti a trarre con sè nella condensazione il gruppo ammonico, accavallandosi, per così dire, tra un atomo di una molecola di ammoniaca ed altr'atomo di una successiva molecola della stessa. Laonde le diammine, le triammine e tetrammine etileniche, colla formola rispettiva

$$\left.\begin{matrix}H^2\\C^2H^4''\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\C^2H^4''\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\C^2H^4''\\H\\C^2H^4''\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\C^2H^4''\\H\\C^2H^4''\\H\\C^2H^4''\\H^2\end{matrix}\right\}Az.$$

Ma l'etilene o può trovarsi associato in via di residuo con un atomo di un corpo alogeno o d'idrossile, ed in allora, restando satura una delle sue valenze, forma un nuovo radicale che rimane monovalente, come sono $(C^2H^4Br)'$ o $(C^2H^4,HO)'$, senza perdere in tale condizione la proprietà di procedere a modo di radicale, e perciò di sostituire l'idrogeno nel gruppo ammoniaco. Se non che, da diatomico fattosi monatomico, in allora sostituisce un solo atomo di idrogeno per ciascuna sua molecola, e si comporta nel modo onde procedono i radicali alcolici monatomici, quali l'etile, il metile, ecc. Cessa in allora pertanto la facoltà condensatrice de' gruppi in cui si va sostituendo, onde si hanno quei derivati che diconsi *monammine a radicali etilenici*, e che non troppo propriamente taluno classificò insieme colle poliammine, come si legge nel *Dizionario del Wurtz*, poichè la ragione di condursi è troppo diversa tra le une e le altre, da non potersi nè associare in un ordine solo, nè compararsi.

La singolarità che hanno il radicale *etilene* ed altri somiglianti di atomicità multipla, di compiere più facilmente gli effetti del sostituirsi per metà in un gruppo idrogenato e per metà in altro uguale od analogo, è tanto osservabile, che giova tenerne conto quando si tratta di classificazioni, sì pel fatto in se medesimo, sì per non ingenerare confusione nella mente del lettore non peranco abituato alla parte speculativa della scienza. Fu per questo riflesso che preferimmo di trattare di dette monammine in luogo separato e quasi in appendice delle vere basi etileniche, come appunto facciamo al presente.

Ora esporremo per qual modo abbiano nascimento. Allorquando si abbia un residuo monatomico de glicole $(C^2H^4,OH)'$ e della bromidrina $(C^2H^4,Br)'$, tale residuo può coll'ammoniaca produrre il composto

$$Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^4.Br)'\\H^2\end{matrix}\right. \quad \text{o l'altro} \quad Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^4.HO)'\\H^2\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

e formare così due basi capaci di combinarsi cogli acidi e dare origine a sali ammonici, quali

$$Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^4.Br)'\\H^3\end{matrix}\right.,HCl \qquad Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^4.HO)'\\H^3\end{matrix}\right.,HCl;$$

oppure sostituirsi nelle ammine terziarie, producendo sali ammonici dei nuovi composti, quali sono

$$Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^4.Br)'\\(C^2H^5)^3\\Br\end{matrix}\right. \quad e \quad Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^4.HO)'\\(C^2H^5)^3\\Br.\end{matrix}\right.$$

Inoltre anche gli alcoli polietilenici possono, perdendo dell'idrossile, fornire de' residui monatomici capaci di fungere le veci di radicali colla valenza loro rimasta libera, e che, tratti ad agire col gruppo ammoniaco, ingenerino basi in cui si trovino contenuti. E di fatto, dal glicole dietilenico che perde OH, rimarrà il residuo $(C^2H^4 - O - C^2H^4.OH)'$; e dal glicole trietilenico, il residuo

$$(C^2H^4 - O - C^2H^4 - O - C^2H^4.OH)',$$

abili ciascuno a surrogare un atomo dell'idrogeno ammoniacale.

Wurtz fu il primo a scoprire le monammine dei residui etilenici e diede due processi generici per prepararle; Hoffmann posteriormente ne indicò altri due:

1° processo. Si tratta una soluzione acquosa di ammoniaca concentrata coll'anidride del glicole od ossido dell'etilene C^2H^4O; la reazione incomincia a temperatura ordinaria e succede combinazione diretta dell'anidride coll'ammoniaca, come dall'equazione

$$C^2H^4O + AzH^3 = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4.OH\\H^3\end{matrix}\right.}_{\text{idrossetilenammina.}}$$

Da essa già formata, per azione successiva sopra una nuova quantità di ossido d'etilene, si possono ottenere

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH\\H\end{matrix}\right.}_{\text{diidrossietilenammina}} \qquad \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH\end{matrix}\right.}_{\text{triidrossietilenammina.}}$$

2° processo. Si fa agire a caldo la monocloridrina o la monobromidrina del glicole sull'ammoniaca; ad esempio:

$$\underbrace{C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}\right.}_{\text{monobromidrina del glicole}} + AzH^3 = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4.OH\\H^3\\Br\end{matrix}\right.}_{\text{bromuro di idrossetilenammonio.}}$$

Trattando colla potassa il nuovo composto, se ne avrà la base libera, la quale con una molecola di monobromidrina darà origine al bromuro di idrossetilenammonio, d'onde, operando ancora come si disse, si può avere il bromuro di triidrossetilenammonio.

3° processo. Trattando le ammine terziarie col dibromuro d'etilene in eccesso, si ottengono in certi casi degli ammonii che hanno la costituzione delle basi precedenti. La reazione che succede per la prima nel contatto dei due corpi a 100° si esprime con un'equazione analoga alla seguente:

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{trimetilammina}} + C^2H^4Br^2 = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\(CH^3)^3\\Br\end{matrix}\right.}_{\text{bromuro di brometilene trimetilammonio.}}$$

4° processo. Trattando le ammine terziarie col cloruro o col bromuro di etile clorato o bromato, si riesce alle dette basi, come si vede dall'equazione

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{trietilammina}} + \underbrace{C^2H^4Br,Br}_{\text{bromuro di etile bromato}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\(C^2H^5)^3\\Br\end{matrix}\right.}_{\text{brom. di brometilene trietilammonio.}}$$

Reazioni generali delle monammine etileniche. — Quando si abbiano i bromuri di esse, si può facilmente conseguire gl'idrossidi, e da questi si può passare ai bromuri. Trattando, per esempio, il bromuro di brometilene trimetilammonio $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\(C^2H^5)^3\\Br,\end{matrix}\right.$ coll'ossido d'argento e l'acqua in certe date condizioni, piglia origine l'idrato di idrossetilene trietilammonio $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4OH\\(C^2H^5)^3\\OH,\end{matrix}\right.$ il quale coll'acido bromidrico può essere trasformato nel bromuro $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4.OH\\(C^2H^5)^3\\Br.\end{matrix}\right.$

In ricambio, quando si abbia questo bromuro, è agevole di ritornare al primitivo bromuro di brometilene trietilammonio col mezzo del perbromuro di fosforo.

La sostituzione a cui si riesce del bromo nel brometilene C^2H^4,Br per mezzo dell'idrossile e coll'opera dell'ossido d'argento e dell'acqua, si ottiene con difficoltà nelle basi derivanti dal gruppo ammoniaco; ma si fa con più facilità in quei casi in cui il gruppo sostituito è PhH^3, ed è la reazione principale nelle basi derivanti da AsH^3.

Tali reazioni e il modo onde si formano le idrossetilenammine colla monobromidrina del glicole e le brometilenammine colla dibromidrina, dimostrano a sufficienza che le monammine idrossetileniche del Wurtz e le monammine brometileniche dell'Hoffmann corrispondono esattamente fra di loro, poichè contengono uno o più radicali monatomici derivanti dal glicole. Quando i bromuri mentovati si aggrediscono coll'idrogeno nascente, ne nascono monammine di radicali monatomici (Hoffmann), come nell'esempio:

Digitized by Google

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\(CH^3)^3\\Br\end{matrix}\right.}_{\text{brom. di brometilene trimetilammonio}} + H^2 = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\(CH^3)^3\\Br\end{matrix}\right.}_{\text{bromuro di etiltrimetilammonio.}} + HBr$$

I sali solubili d'argento non tolgono, nemmeno a temperatura dell'ebollizione, ai bromuri dei composti brometilenici che la metà del loro bromo, poichè l'altro atomo di esso essendo sostituente, non può essere separato che col mezzo dell'acqua e dell'ossido d'argento a temperatura di 100°, come si vide di sopra. Trattando col nitrato d'argento il bromuro di brometilene trimetilammonio, si ha

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\(CH^3)^3\\Br\end{matrix}\right.}_{\text{brom. di brometilene trimetilammonio}} + AzAgO^3 = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\(CH^3)^3\\Az^2O^3\end{matrix}\right.}_{\text{nitrato di brometilene trimetilammonio.}} + AgBr$$

Le basi a radicale etilenico monatomico combinandosi cogli acidi formano sali neutri e ben determinati; coi cloruri platinico ed aurico danno origine, in generale, a composti solubili e cristallizzati regolarmente; quando sono libere sono solubilissime e di reazione fortemente alcalina.

Idrossietilenammine.

Il Wurtz le scoperse nel 1859 e loro diede il nome di *ossietilenammine:* Kekulé lo mutò in quello di *etilene-idrammine;* al presente loro si dà il nome trascritto di sopra.

Il radicale monatomico C^2H^4,OH produce con AzH^3, sostituendosi ad uno, due e tre atomi d'idrogeno, la mono-, di-, triidrossietilenammina.

Per preparare la idrossietilenammina (dacchè si formano insieme nella stessa reazione la mono-, di-, triidrossietilenammina), si versa dell'ammoniaca acquosa, poco concentrata, entro matraccio di vetro robusto, vi si aggiunge dell'ossido d'etilene, si chiude a lampada il collo e si lasciano le due materie in contatto per qualche ora, poscia si evapora il liquido in bagno maria a blando calore. Se ne ha un residuo sciloppo so, di reazione alcalina gagliarda, che dev'essere saturato esattamente con acido cloridrico: contiene una mescolanza dei cloridrati, della mono-, di- e triidrometilenammina, che si evapora a secco nel bagno maria e si ripiglia con alcole assoluto, il quale lascia indisciolto il cloridrato della terza base. Separata la soluzione alcolica, le si aggiunge una soluzione acquosa e concentrata di cloruro platinico, finchè si vede a formare del precipitato, onde si riesce a separare per la massima parte la seconda base in istato di cloroplatinato, il quale è in isplendidi prismi romboidali di un giallo arancione. Al liquido alcolico acquoso si aggiunge a poco a poco dell'etere; dapprima ne è ingenerato un precipitato di prismetti di colore giallo aranciato della seconda base; ma poscia ne sussegue un altro di pagliuole perlacee di un giallo chiaro d'oro e leggiere, che si raccolgono disgiuntamente, e che sono costituite dal cloroplatinato della prima base ossia dall'idrossetilenammina, avente la formola

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4.OH\\H^2\end{matrix}\right.,HCl\right],PtCl^4$$

Idrossietilenammina, $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4,OH\\H^2\end{matrix}\right.$. — Si ottiene o scomponendo il cloroplatinato coll'acido solfidrico, feltrando il liquido e facendolo indi digerire coll'ossido d'argento umido affine di ridurre il cloridrato formatosi, ovvero dal cloridrato immediatamente col detto ossido metallico. Si evapora nel vuoto la soluzione della base libera, che rimane in forma sciloppo sa ed è alcalinissima.

Cloridrato di idrossietilenammina,

$$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4.OH,ClH\\Az^2\end{matrix}\right..$$

Si separa spontaneamente dalla soluzione sciloppo sa dei cloridrati misti delle tre basi, quando si lascia nell'aria secca; è in cristallini che si devono lavare rapidamente coll'alcole e seccarli.

Si può avere eziandio con quello della diidrossietilenammina scaldando per qualche ora a 100°, in robusto matraccio sigillato a lampada, un misto di ammoniaca acquosa e di monocloridrina glicolica:

$$\underbrace{C^2H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{monocloridrina glicolica}} + AzH^3 = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4.OH\\H^2\end{matrix}\right.,HCl}_{\text{cloridrato d'idrossetilenammina.}}$$

Si evapora a secco il liquido, si ripiglia con alcole assoluto per togliere un poco di cloridrato di ammoniaca formatosi, e per separare i due cloridrati delle due basi, si pone il liquido concentrato nell'aria secca, d'onde cristallizza il solo cloridrato della monoidrossietilenammina.

Esso è in piccoli cristalli incolori, fusibili al di sotto di 100°.

Diidrossietilenammina, $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH.\\H\end{matrix}\right.$ — Dal suo cloridrato o dal suo cloroplatinato si ottiene libera, operando come si disse per la idrossietilenammina. Possiede le qualità generiche della base precedente.

Cloroplatinato di diidrossietilenammina,

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH,ClH\\H\end{matrix}\right.\right],PtCl^4.$$

È in prismi romboidali di un bellissimo rosso carmino, che somiglia al colore del bicromato di pe-

Digitized by Google

tassa. È insolubile nell'etere, e poco solubile nell'acqua e nell'alcole.

Cloridrato, $Az\begin{cases}C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH,\ ClH.\\H\end{cases}$ — Solubilissimo nell'acqua e persino nell'alcole assoluto.

Triidrossietilenammina (*cloridrato*),

$$Az\begin{cases}C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH,ClH\\C^2H^4.OH.\end{cases}$$

Si produce questa base insieme colle altre due che poi si convertono in cloridrati, come fu esposto più addietro. Per separare il cloridrato di essa, si tratta coll'alcole assoluto il misto dei tre cloridrati evaporati già a secco; si ripiglia il residuo indisciolto con acqua, a cui si aggiunge indi dell'alcole in quantità discreta, e si espone ad evaporare nell'aria secca; d'onde il cloridrato della triidrossietilenammina si depone in magnifici romboedri, splendidi, incolori, e che possono acquistare un volume ragguardevole.

Triidrossietilenammina, $Az\begin{cases}C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH.\\C^2H^4.OH\end{cases}$ — Se ne scioglie nell'acqua il cloridrato, e vi si fa agire l'ossido d'argento nella proporzione strettamente necessaria per toglierle il cloro contenuto, si feltra e si concentra nell'aria secca.

È in forma di uno sciloppo denso, fortemente alcalino: si può rendere anidra tenendola nel vuoto a 100° per qualche tempo.

Essa è capace di ricevere una o più molecole di C^2H^4O, o di ossido di etilene per ingenerarne idrossietilenammina successivamente condensata.

Tetridrossietilenammina, $Az\begin{cases}C^2H^4O—C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH.\\C^2H^4.OH\end{cases}$

Quando si fa agire la triidrossietilenammina coll'ossido di etilene, e che indi si satura coll'acido cloridrico, ovvero si scalda in tubo chiuso un misto di detta base col glicole monocloridrico, si ottengono insieme nel primo caso i cloridrati della tetrossietilenammina e di altre basi più condensate, cioè della penta- e della essaidrossietilenammina, mentre nel secondo si ha il cloridrato della sola tetraidrossietilenammina.

Questi cloridrati sono sciloppo si, incristallizzabili e di separazione disagevole.

Sciogliendoli insieme nell'alcole, e mescendovi una soluzione alcolica di cloruro platinico in eccedenza, se ne ha, in pagliette di un colore giallo dorato cupo, il *cloroplatinato della tetrossietilenammina*: $2\left[Az\begin{cases}C^2H^4O—C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH\end{cases},ClH\right].PtCl^4.$

I cloroplatinati delle basi più ricche di ossido etilenico si formano pure, ma sono incristallizzabili, solubili nell'acqua e nell'alcole; non si disciolgono nell'etere.

Bromometilenammine e loro composti.

Il *bromuro di trimetilbrometilenammonio*,

$$Az\begin{cases}C^2H^4.Br\\(CH^3)^3\\Br,\end{cases}$$

fu scoperto da Hoffmann. Per prepararlo si fa sciogliere la trimetilammina nell'acqua o nell'alcole, vi si aggiunge del bromuro di etilene in esuberanza, si chiude in matraccio sigillato a lampada, e si tiene cinque a sei giorni a temperatura di 50 a 60°. In questo frattempo si depone una sostanza cristallina ed il liquido diventa acido. Si evapora ogni cosa per iscacciare il bromuro di etilene non decomposto, si lava con alcole il residuo, il quale poi si scioglie nell'alcole bollente, d'onde cristallizza per raffreddamento.

È in aghetti scoloriti, solubilissimi nell'alcole bollente, meno solubili nel freddo, insolubili nell'etere. Bollendoli col nitrato d'argento non perdono il bromo della molecola C^2H^4Br; bolliti ugualmente colla potassa caustica non isvolgono neppure una traccia di vapori alcalini.

Cloroplatinato di trimetilbrometilenammonio,

$$2\left[Az\begin{cases}C^2H^4.Br\\(C^2H^3)^3\\Cl\end{cases}\right].PtCl^4.$$

Si ottiene facendo bollire il bromuro descritto con nitrato d'argento, separando il bromuro metallico formatosi, ed aggiungendo cloruro platinico.

Cristallizza in ottaedri poco solubili nell'acqua fredda, più solubili nella calda.

Cloroaurato di trimetilbrometilenammonio,

$$Az\begin{cases}C^2H^4.Br\\(C^2H^3)^3,AuCl^3\\Cl.\end{cases}$$

Cristallizza in aghetti di colore giallo d'oro.

Bromuro di trietilbrometilenammonio,

$$Az\begin{cases}C^2H^4.Br\\(C^2H^5)^3\\Br.\end{cases}$$

Si prepara facendo reagire col bromuro di etilene la trietilammina, come si procedette per la trimetilammina.

Si comporta coi diversi reattivi come il bromuro di trimetilbrometilenammonio; il suo *cloroplatinato* ed il suo *cloroaurato* sono analoghi a quelli della base precedente.

Vinilammine e loro composti.

Allorquando si fanno agire l'ossido di argento e l'acqua sul bromuro di trimetilbrometilenammonio, scaldando ad ebollizione, tutto il bromo è sottratto, e si forma una nuova base, nella quale il radicale

Digitized by Google

etilenico monatomico è surrogato da una molecola vinilica pure monatomica, come dalla equazione seguente:

$$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\(CH^3)^3\\Br\end{matrix}\right. + Ag^2O = 2AgBr + Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^3)'\\(CH^3)^3\\OH.\end{matrix}\right.$$

Similmente allorquando si fa agire l'ammoniaca o qualche ammina alcolica in cannello chiuso e al di sopra di 100° sull'ioduro d'iodoetilenetrimetilammonio si ottiene eziandio un composto vinilico che è l'ioduro di viniltrimetilammonio:

$$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4I\\(CH^3)^3\\I\end{matrix}\right. + AzH^3 = AzH^4I + Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^3)'\\(CH^3)^3\\I.\end{matrix}\right.$$

Quando si tratterà delle fosfine etileniche si vedrà come nei composti della serie del fosforo corrispondenti a quelli della serie dell'azoto la reazione somigliante non è che secondariissima e che si formano piuttosto in tal caso delle diammine.

Idrato di trimetilvinilammonio, $Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^3)'\\(CH^3)^3\\OH\end{matrix}\right.$. — Si ottiene sottomettendo il bromuro del brometilenetrimetilammonio a lunga bollitura con ossido d'argento, prolungando finchè vi è formazione di bromuro d'argento: si feltra.

Quest'idrato è solubile nell'acqua e di forte reazione alcalina.

Bromuro di trimetilvinilammonio. — Allorquando nella preparazione del bromuro di etilenetrimetilammonio si scalda di troppo la mescolanza della metilammina e del bromuro di etilene, ne succede una reazione secondaria, dalla quale è ingenerato il bromuro di trimetilvinilammonio.

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\(CH^3)^3\\Br\end{matrix}\right.}_{\text{bromuro di brometilene trimetilammonio}} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{trimetilammina}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^3)'\\(CH^3)^3\\Br\end{matrix}\right.}_{\text{bromuro di trimetilvinilammonio}} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}(CH^3)^3\\H\\Br\end{matrix}\right.}_{\text{bromuro di trimetilammonio.}}$$

Cloroplatinato. — Si ottiene saturando l'idrato di trimetilvinilammonio coll'acido cloridrico, ed aggiungendovi del cloruro platinico:

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\(CH^3)^3\\Cl\end{matrix}\right.\right]PtCl^4.$$

Cristallizza in ottaedri che sono solubilissimi nell'acqua e poco solubili nell'alcole.

Il *cloraurato* ha per formola $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\(CH^3)^3,AuCl^3.\\Cl\end{matrix}\right.$

Basi fosforate derivate dall'etilene. *Vedi* Fosfine etileniche.

BASI ARSENIATE DERIVATE DALL'ETILENE

Lo studio di tali composti è meno progredito di quanto sia quello delle corrispondenti basi dell'azoto e del fosforo; nondimeno se ne conosce quanto basta per sapere che per le loro reazioni generiche e le proprietà hanno molta analogia colle altre mentovate. Devesi osservare frattanto che trattando coll'ossido d'argento e l'acqua i bromidrati delle arsine etileniche, ne pigliano nascimento in modo più speciale de' composti vinilici.

Monarsine derivate dall'etilene. — Ne sono note alcune bromoetileniche, idrossetileniche e viniliche.

Bromoetilenetrietilarsonio (*bromuro di*),

$$As\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\3C^2H^5\end{matrix}\right.Br.$$

Si ottiene scaldando per qualche ora a 50° del bromuro di etilene in grande eccedenza colla trietilarsina; contemporaneamente si forma un poco di bromuro di etilenetrietilarsonio. Si evapora il liquido ad avere il corpo cristallizzato, si ridisciogliè nell'acqua, si evapora di nuovo e si fa cristallizzare dall'alcole bollente.

È un composto solubilissimo nell'acqua, solubile nell'alcole assoluto, e che cristallizza in dodecaedri romboidali, somiglianti a quelli onde cristallizza la base fosforata corrispondente. Trattando coi sali d'argento, solo la metà del bromo è tolta e se ne hanno i sali della base.

Cloroplatinato, $2\left[As\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\3C^2H^5,\end{matrix}\right.Cl\right]$, $PtCl^4$. — Per ottenerlo si fa bollire il bromuro di brometilenetrietilarsonio con cloruro d'argento, si feltra il liquido e gli si aggiunge del cloruro platinico. Cristallizza in begli aghetti, che sono pochissimo solubili tanto nell'acqua fredda, quanto nella bollente.

Viniltrietilarsonio (*idrato di*), $As\left\{\begin{matrix}(C^2H^3)'\\3C^2H^5\end{matrix}\right.OH$. — Si ottiene trattando il bromuro precedente coll'ossido d'argento. È solubile nell'acqua ed ha reazione alcalina.

Può aversene un cloroplatinato ed un cloroaurato.

Il *cloroplatinato*, $2\left[As\left\{\begin{matrix}(C^2H^3)'\\3C^2H^5\end{matrix}\right.,Cl\right]$, $PtCl^4$, è in bei cristalli ottaedrici molto solubili.

Il *cloroaurato* è un precipitato giallo e cristallino poco solubile.

Idrossetilenetrietilarsonio (*bromuro di*),

$$As\left\{\begin{matrix}C^2H^4OH\\3C^2H^5\end{matrix}\right.,Br.$$

Digitized by Google

Fu ottenuto da Hoffmann in condizioni non ben determinate, trattando il bromuro di brometilene trietilarsonio coll'ossido d'argento.

Diarsine etileniche. — Fino ad ora non ne è conosciuta che una sola, cioè la dietilenearsina essetilica.

Dibromuro di etilene essetildiarsonio,

$$As\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^3\\C^2H^4\end{matrix}\right., Br^2.$$
$$As\left\{(C^2H^5)^3\right.$$

Hoffmann l'ottenne dall'azione del bromuro di etilene, scaldato per due ore a 150°, colla trietilarsina in esuberanza.

Idrato. — Bollendo il bromuro con ossido d'argento ed acqua se ne ha l'idrato

$$As^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2H^5)^6\end{matrix}\right.(OH)^2.$$

È un alcali potente, il quale trattato cogli acidi forma dei sali ben definiti ed in generale ben cristallizzati.

Bioduro. — Bellissimo sale.

Cloroplatinato, $As^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2H^5)^6\end{matrix}\right.Cl^2,PtCl^4$. — Precipitato di colore giallo pallido, solubile nell'acido cloridrico bollente, d'onde cristallizza per raffreddamento: è poco solubile nell'acqua.

Cloroaurato, $As^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^5)^6\end{matrix}\right.Cl^2,2AuCl^3$. — È un precipitato giallo poco solubile, che mostra traccie di forma cristallina.

BASI STIBIATE DELL'ETILENE.

L'idrogeno antimoniato SbH^3, analogamente alla ammoniaca, al fosfuro ed all'arseniuro d'idrogeno PhH^3, AsH^3, può dare origine, senza dubbio, a composti coll'etilene corrispondenti a quelli che studiammo fino ad ora. Furono fatte diverse esperienze per ottenere le basi stibiate dell'etilene, e sembra in effetto che si producano, ma vi ha uno sviluppo considerevole di gas. Nulla fino ad ora fu pubblicato di più preciso.

ETILENICHE BASI (DERIVATI DELLE) (*chim. gen.*). — Hoffmann (1872) fece agire sulla diammina etilenica $Az^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\H^4\end{matrix}\right.$ il solfuro di carbonio, il cloruro di benzoile, il cloralio e l'etere ossalico, e n'ebbe nuovi composti che si verranno descrivendo.

Etilene-diammina e solfuro di carbonio. — Una soluzione alcolica della diammina posta a reagire col solfuro di carbonio, in breve si rese torbida e depose un corpo amorfo, che fu lavato con alcole e con etere, nei quali è insolubile. Fu seccato nel vuoto, non potendosi altrimenti. È solubile nell'acqua calda, con iscomposizione parziale, e qualora non siasi fatto bollire, cristallizza in prismi per raffreddamento. Scaldato a 100° si decompone.

Hoffmann aveva sperato che la reazione procedesse come tra il solfuro di carbonio e l'etilammina, ottenendone l'*etildisolfocarbammato di etilenediammonio*, che poi si sdoppiasse per opera dei sali metallici in modo da ingenerare *acido solfidrico*, *etilene-diammina* ed *essenza di senape etilenica*, $(CS)^2(C^2H^4)Az^2$; ma n'ebbe in effetto un composto di semplice addizione, cioè il *solfocarbonato di etilene-diammina*

$$CS^2 + \left.\begin{matrix}(C^2H^4)\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2 = (C^2H^4)H^4,Az^2,CS^2;$$

il quale non potrebbesi considerare come l'etilene-disolfocarbammato suddetto, dacchè per influsso degli acidi non produsse l'acido etilene-solfocarbammico e gli alcali non ne svilupparono la diammina etilenica.

Etilene solfurea od etilene-solfocarbammide. — Trattando col bicloruro di mercurio il solfocarbonato di etilene-diammina, in soluzione bollente, se ne ha idrogeno solforato, solfuro di carbonio ed una combinazione unica di etilene-solfocarbammide.

La quale si può conseguire libera, facendo bollire cogli acidi diluiti, od anche solo con acqua, il solfocarbonato; coll'acqua si svolge H^2S, ed il nuovo composto cristallizza in bei prismi scoloriti, di sapore amarissimo, fusibili a 194°, solubili nell'alcole ed insolubili nell'etere.

Ha per formola $C^3H^6Az^2S = Az^2\left\{\begin{matrix}CS\\(C^2H^4)\\H^2.\end{matrix}\right.$

Il solfo non vi è svelato da una soluzione alcalina di ossido di piombo, nemmeno per ebollizione. Forma combinazioni cristallizzabili coi sali di piombo.

La combinazione col *bicloruro di mercurio* ha per formola $2C^3H^6Az^2S,3HgCl^2$. Quella col *percloruro di platino* è un precipitato giallo, della composizione $2[C^3H^6Az^2S].PtCl^4$.

Un *cloroplatinato*, formatosi accidentalmente, era cristallizzato in lunghi aghi e della formola

$$2[C^3H^6Az^2S.HCl].PtCl^4.$$

L'etilene-solfocarbammide è un termine intermedio fra l'etilene diammina e l'essenza di senape etilenica:

$$\underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilene-diammina}}\qquad \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\CS\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilene-solfocarbammide}}\qquad \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\CS\\CS\end{matrix}\right.}_{\text{essenza etilenica di senapa.}}$$

Solfocianato di etilene-diammina,

$$C^4H^{10}Az^4S^2 = (C^2H^4)H^4Az^2,(HCAzS)^2.$$

Si prepara per combinazione diretta ed è in grossi prismi, trasparenti, solubilissimi nell'acqua, un po' meno nell'alcole, insolubili nell'etere ed anidri. Si fonde a 145°, decomponendosi in solfocianato d'ammonio ed in etilene solfurea.

Cloruro di benzoile ed etilene-diammina. — Me-

Digitized by Google

scolati insieme, reagiscono con isprigionamento di calore, e si rassodano nel raffreddare in un misto di cloridrato di diammina etilenica ed in *etilene-dibenzoide-diammide*. Si lava con acqua il prodotto, e si fa cristallizzare dall'alcole bollente, che depone il nuovo composto in begli aghi, aventi la formola

$$C^{16}H^{16}Az^2O^2 = Az^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\(C^7H^5O)^2\\H^2.\end{matrix}\right.$$

Cloralio ed etilene-diammina. — Reagisce gagliardamente il cloralio coll'etilene-diammina, con formazione di cloroformio, che si separa per distillazione; ne rimane uno sciloppo trasparente, che è l'*etilene-diformile-diammide*:

$$C^4H^8Az^2O^2 = Az^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\(CHO)^2\\H^2.\end{matrix}\right.$$

Gli alcali la sdoppiano facilmente in etilene-diammina ed in acido formico.

L'etilene-diammina anidra si combina direttamente col cloralio, e ne ingenera una massa cristallina, che per distillazione si scinde in cloroformio ed in etilformiammide che bolle a 199°.

Etere ossalico ed etilene-diammina. — Fatta una soluzione alcolica di etilene-diammina ed aggiungendovi etere ossalico, si ha sviluppo di calore. La mescolanza si rassoda a poco a poco in massa amorfa e bianca quasi insolubile nell'acqua, solubile parzialmente nell'alcole. La parte insolubile è l'*etileneossammide*: $Az^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2O^2)^2\\H^2\end{matrix}\right.$. La parte solubile, che cristallizza dall'alcole in laminette bianche, è l'*etileneossammato di etile*:

$$C^2H^4.(C^2O^2)^2H^2.Az^2\left\{\begin{matrix}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

ETILENICI (POLI-) ALCOLI (*chim. gen.*). — Furono scoperti nel 1859 contemporaneamente da Wurtz e Lourenço, i quali pubblicarono le loro rispettive memorie nello stesso giorno.

Gli alcoli diatomici, ed in genere i composti poliatomici, possono per condensazione dare origine a prodotti condensati, e questi di grado crescente, aumentandosi la condensazione delle loro molecole. Ed accennando in particolare al caso dei composti etilenici, diremo come in generale possono essere considerati quali prodotti dell'unione di due e più molecole del glicole od alcole monoetilenico, con eliminazione di un dato numero di molecole di acqua. L'alcole dietilenico, per esempio, risulterà da

$$\underbrace{2C^2H^6O^2}_{\text{glicole}} - H^2O = \underbrace{C^4H^{10}O^3}_{\text{alcole dietilenico}}$$

il trietilenico, da 3 molecole di glicole, detratte due molecole di acqua,

$$\underbrace{3C^2H^6O^2}_{\text{glicole}} - 2H^2O = \underbrace{C^6H^{14}O^4}_{\text{alcole trietilenico}}$$

di modo che la serie intera può rappresentarsi colla formola generale $(C^2H^4)^n,H^2,O^{n-1}$, e ciascuna specie avente un'anidride propria.

Negli alcoli polietilenici i gruppi dell'etilene sono congiunti insieme coll'intermedio degli atomi dell'ossigeno diatomico, tanto da averne la catena

$$HO—C^2H^4—O—C^2H^4-OH.$$

Si possono anche formulare in altra maniera:

Glicole od alcole monoetilenico	Alcole dietilenico	Alcole trietilenico
$\left.\begin{matrix}H\\C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}H\\C^2H^4\\C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}H\\C^2H^4\\C^2H^4\\C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\\O\\O.\end{matrix}$

Tanto gli ossidi quanto gli alcoli polietilenici si possono riguardare come altrettante anidridi successive di più molecole condensate del glicole, che vennero perdendo di mano in mano più molecole di acqua:

$$\underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{glicole}} - H^2O = \underbrace{C^2H^4O}_{\text{ossido di etilene}}$$

$$\underbrace{2C^2H^6O^2}_{\text{glicole}} - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{alcole dietilenico}}$$

$$\underbrace{C^4H^{10}O^3}_{\text{alcole dietilenico}} - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{diossietilene}}$$

$$3C^2H^6O^2 - 2H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{alcole trietilenico}}$$

$$4C^2H^6O^2 - 3H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^5}_{\text{alcole tetraetilenico.}}$$

Gli alcali polietilenici ed i loro derivati si ottengono per più maniere:

1° Scaldando l'ossido di etilene nell'acqua, a 100°, entro cannelli robusti di vetro, sigillati a lampada; se ne ottiene l'alcole dietilenico, col monoetilenico ed un poco di trietilenico (Wurtz).

2° Facendo reagire l'ossido di etilene col glicole, in cannelli chiusi; si forma dell'alcole dietilenico e del trietilenico (Wurtz).

3° Scaldando l'ossido di etilene cogli acidi idratati e anidri.

4° Ponendo a reagire gli eteri cloridrico, iodidrico e bromidrico del glicole sul glicole stesso. Il bromuro di etilene col glicole, tra 110 e 120°, in cannelli chiusi, ingenera dell'alcole dietilenico e della bromidrina cloridrica con acqua.

Digitized by Google

5° Distillando i diacetati polietilenici con un alcali, per esempio la potassa. L'idrato potassico in doppia molecola si sdoppia in idrogeno da un lato, in potassio ed ossigeno dall'altro; questi entrano nella molecola dell'acetile e producono acetato; l'idrogeno si unisce all'ossido di etilene e produce l'alcole polietilenico.

Gli alcoli polietilenici hanno per ciascuno un punto di bollitura proprio, che va crescendo di 45° circa, tra i meno complessi ed i più complessi, di mano in mano che si aumenta il grado di condensazione.

Alcole dietilenico $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. — Fu il primo conosciuto tra gli alcoli polietilenici, e ne dobbiamo la scoperta al Lourenço: siccome contiene gli elementi di una molecola di glicole e di una molecola di ossido di etilene

$$\underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{glicole}} + \underbrace{C^2H^4O}_{\text{ossido etilenico}} = C^4H^{10}O^2$$

perciò fu chiamato in allora etere glicolico intermediario. Si prepara facendo reagire ugual peso di glicole (3 molecole) e di bromuro di etilene (1 mol.) entro matraccio chiuso a lampada, a temperatura di 115 a 120°, per quattro a cinque giorni, senza oltrepassare la temperatura indicata. Si distillano frazionatamente i prodotti, raccogliendo ciò che passa fra 240 e 250°. È ingenerato eziandio dall'azione del glicole sulla cloridrina glicolica.

Wurtz l'ottenne col glicole e l'ossido di etilene, mescolati entro matraccio chiuso a lampada, e scaldato per quindici giorni a 100°. Si distilla, come si disse, raccogliendo ciò che passa fra 245 e 255°; verso 285° cominciasi ad avere dell'alcole trietilenico.

Coll'acqua e l'ossido di etilene, in cannello chiuso a lampada, si riesce eziandio all'alcole dietilenico

$$\underbrace{2(C^2H^4O)}_{\text{ossido di etilene}} + H^2O = \underbrace{C^4H^{10}O^2}_{\text{alcole dietilenico.}}$$

Liquido sciloppose, di sapore dolcigno dapprima, a cui succede un senso di amaro. È solubile nell'acqua e nell'alcole in qualsivoglia proporzione; solubile per 1 vol. in 10 volumi di etere. Il suo peso specifico a 0° è di 1,132; bolle a 250° e la densità del suo vapore fu trovata = 3,70: la teoria avrebbe condotto a 3,66.

Dall'acido nitrico è trasformato rapidamente negli acidi glicolico, diglicolico ed ossalico; dagli acidi bromidrico e cloridrico negli eteri dietilenici corrispondenti; dall'acido iodidrico concentrato, scaldando per più giorni, è convertito in ioduro di etilene:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 4HI = 3H^2O + C^2H^4I^2.$$

Reagendo coll'ossido dietilenico dà nascimento a prodotti di condensazione maggiore.

Sembra che l'anidride di quest'alcole sia la diossidietilene, dacchè trattato coll'anidride acetica produce il diacetato dietilenico.

Monocloridrina dietilenica, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Cl\end{matrix}$. — Fu ottenuta da Lourenço facendo agire il glicole monocloridrico sopra 2 molecole di glicole, per 32 ore a 140°, saturando col gas cloridrico, e scacciando l'eccedenza del gas mediante il bagno maria. Si neutralizza col carbonato di soda, si decanta lo strato del liquido che si raccolse al di sopra e si secca sul cloruro di calcio, e si distilla frazionatamente, raccogliendo ciò che passa tra 180 e 185°.

Si ottiene eziandio coll'ossido di etilene e la monocloridrina del glicole: si formano eziandio altre cloridrine più condensate.

Bolle fra 180 e 185° (Lourenço); fra 190 e 200° (Wurtz).

Bromomonidrina dietilenica, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Br\end{matrix}$. — Uno dei prodotti dell'azione del bromuro di etilene sul glicole, tra 115 e 120°, trovato da Lourenço. Per ottenerlo in proporzione maggiore si deve scaldare meno a lungo che per l'alcole dietilenico, e adoperare il bromuro in eccedenza. Si distilla raccogliendo ciò che bolle fra 195 e 210°: si rettifica.

Liquido limpido, di colore ambraceo, di odore aromatico, accensibile, ardendo di fiamma orlata di verde, solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere.

Ossisolfidrato dietilenico, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}$. — Corrisponde all'alcole dietilenico in cui un atomo di ossigeno è surrogato da una molecola di solfo, e si ottiene facendo bollire una soluzione alcolica di monosolfidrina del glicole, e neutralizzando coll'acido cloridrico. Si svapora ogni cosa blandamente e se ne ha un liquido oleoso, il quale nel raffreddare si solidifica in cristalli bianchi, che si lavano con alcole freddo e diluitissimo per separarne un poco di monosolfidrina indecomposta, e si fa ricristallizzare nell'alcole caldo. Nella bollitura la monosolfidrina si sdoppia in acido solfidrico che si svolge, ed in ossisolfidrato dietilenico:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}(C^2H^4)\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}\right)}_{\text{monosolfidrina del glicole}} = H^2S + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}}_{\text{ossisolfidrato dietilenico.}}$$

Cristallizza in aghetti microscopici, fusibili al dissotto di 60°, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcole, e la cui soluzione alcolica precipita i sali metallici (Carius).

L'alcole nitrico diluito ossida facilmente l'ossisolfidrato dietilenico e lo converte in un acido, capace di formare sali discretamente solubili colla barita e col piombo, e la cui formola corrisponde a

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}2C^2H^4\\SO\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \begin{matrix}C^2H^4,OH\\O\\C^2H^4,SO^3H.\end{matrix}$$

Forster osservò che nella reazione tra l'acido solfidrico e l'ossido di etilene sembra che si formi anche l'ossisolfidrato dietilenico, oltre ad altri prodotti più condensati.

Diacetato dietilenico, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^3$. — Ottenuto da Wurtz coll'ossido di etilene e l'acido acetico cristallizzabile, scaldando entro recipiente chiuso, al bagno maria. Se ne ritrae come prodotto un misto di acetato di etilene e di acetati polietilenici. Distillando frazionatamente, si raccoglie tra 245 e 255° dell'acetato di etilene, misto con acetati polietilenici, per cui è meglio che si prepari combinando direttamente l'ossido di etilene coll'anidride acetica, scaldando per qualche giorno a bagno maria. La reazione succede secondo l'equazione

$$2C^2H^4O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^3.$$

Trattandolo colla barita fornisce dell'alcole dietilenico.

Monoacetato dietilenico, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\C^2H^3O,H\end{matrix}\right\}O^3$. — Pare che s'ingeneri in compagnia del precedente, sebbene in tenue quantità.

Alcole trietilenico, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$. — Piglia nascimento, insieme coll'alcole dietilenico, nelle reazioni di cui abbiamo discorso di sopra, tranne che si raccoglie la parte del liquido, sottoposto a distillazione, che passa fra 285 e 295°. È denso, incoloro, solubilissimo nell'acqua e nell'alcole, e meno nell'etere. Il suo peso specifico è di 1,138. Bolle verso 290° e comincia a decomporsi a 350°. Trattandolo coll'acido nitrico, prende 4 atomi di ossigeno, alla metà del quale cede idrogeno formando acqua, mentre fissa l'altra metà e si converte in acido diglicoletilenico:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{alcole trietilenico}} + O^4 = 2H^2O + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2H^3O)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{ac. diglicoletilenico.}}$$

Monocloridrina trietilenica. — Si ottiene insieme colla monocloridrina dietilenica, e si raccoglie nella parte che distilla fra 222 e 223°.

Liquido limpido, vischioso, aromatico, insolubile nell'alcole, nell'etere e nell'acqua, accensibile quando è in ebollizione, ardendo di fiamma orlata di verde. Ha per formola:

$$C^6H^{13}ClO^3 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^3\\Cl.\end{matrix}$$

Monobromidrina trietilenica. — La sua composizione è come quella della cloridrina, tranne che contiene il bromo in cambio del cloro.

È la parte che distilla fra 245 e 255° nella operazione in cui si ottiene la bromidrina dietilenica.

Liquido un tantino giallognolo, vischioso, solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere; il carbonato di potassa non lo disgiunge dalla soluzione acquosa. Volendo distillarlo, si decompone in parte.

Dibromidrina trietilenica, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\Br\\Br\end{matrix}\right\}O^3$. — Wurtz la preparò scaldando in recipiente chiuso, a 160° e per otto giorni, l'ossido di etilene col bromuro di etilene nelle proporzioni di molecola per molecola. Una porzione notevole dei due ingredienti rimane inalterata; ma qualora si porti il calore al dissopra di 200° se ne ritrae un prodotto che per la composizione si accosta alla formola data di sopra.

Diacetato trietilenico. — Risulta dall'azione dell'acido acetico sull'ossido di etilene, ed è quella porzione dei prodotti che bolle verso 300°. Si forma secondo l'equazione

$$\underbrace{2(C^2H^4O^2)}_{\text{ac. acetico}} + \underbrace{3(C^2H^4O)}_{\text{ossido di etilene}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{diacetato trietilenico.}} + H^2O$$

È solubile in qualsivoglia proporzione nell'acqua, nell'alcole e nell'etere. Trattandolo colla barita, dà origine all'alcole trietilenico.

Monoacetato trietilenico. — Si produce fra il glicole monoacetico e l'ossido di etilene, conforme alla equazione

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{glicole monoacetico}} + 2C^2H^4O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^4.}_{\text{monoacetato trietilenico.}}$$

Alcole tetretilenico, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^5$. — Si ingenera insieme cogli alcoli dietilenico o trietilenico, quando si vuole ottenere l'alcole dietilenico, conforme a quanto fu osservato da Lourenço, il quale per averlo isolato distillò il residuo dei prodotti che rimangono dopo spinto il calore fino a 300°, raccogliendo ciò che bolle al di sopra di questo grado (vedi *Alcole dietilenico*). Operò con debole pressione per agevolare la formazione del vapore, indi rettificò la materia raccolta, in apparecchio in cui era fatto il vuoto fino a pressione di 25 millimetri, frazionando lo stillato, e tenendo conto di ciò che passava a 230°.

Wurtz trattò il diacetato tetretilenico colla barita caustica in eccedenza; tolse con anidride carbonica l'eccedenza della barita; svaporò a bagno maria, riprese coll'alcole assoluto, ricuperò questo scaldando fino a 300°, indi frazionando nel vuoto ciò che ottenne al di sopra di tale temperatura.

Liquido incoloro e vischioso che possiede la composizione dell'alcole tetretilenico.

Digitized by Google

Monocloridrina tetretilenica, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^4\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\ Cl\end{matrix}$. — Fu ottenuta da Lourenço insieme colle monocloridrine di- e trietileniche. Si raccoglie ciò che distilla fra 262 e 272°.

Liquido vischiosissimo, solubile nell'alcole e nell'etere, accensibile, e che arde di fiamma orlata di verde.

Diacetato tetretilenico, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^4\\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^6$. — Quando si fa agire l'ossido di etilene coll'acido acetico ne risulta il diacetato trietilenico, e insieme con esso il tetretilenico. Si mette a parte ciò che distilla al di sotto di 320°; si raccoglie quanto passa da 320° in poi, e si rettifica nel vuoto.

Trattato colla barita fornisce l'alcole tetretilenico, come si disse più addietro.

Alcole pentetilenico, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^5\\ H^2\end{matrix}\right\}O^6$. — Si ritrae dalla reazione onde si formano gli alcoli polietilenici precedenti. Si raccoglie ciò che passa verso 281°, sotto la pressione di 25 millimetri, cioè nel vuoto parziale.

Liquido vischioso com'è la glicerina, solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere.

Alcole essaetilenico, $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^6\\ H^2\end{matrix}\right\}O^7$. — Bolle verso 325° nel vuoto parziale di 25 millimetri, e nasce dalla reazione già citata tra il glicole ed il bromuro di etilene.

È molto vischioso, più della glicerina e dell'alcole pentetilenico.

ETILENICI (POLI-) CARBURI (*chim. gen.*). — Chi primo studiò gl'idrocarburi polietilenici, nei quali il gruppo C^2H^4 si riscontra condensato più volte, fu il Berthelot, e le sole notizie in proposito si desumono dalle memorie pubblicate dal detto autore.

Gl'idrocarburi polietilenici sono contenuti nel così detto olio di vino, e risultano dalla reazione dell'acido solforico sull'alcole. Pigliano nascimento insieme coll'etilene e come prodotti secondarii, in conseguenza di quelle cause medesime che danno origine ai polimeri di altri idrocarburi, quando si fa agire l'acido solforico su alcoli omologhi.

Il Berthelot potè valersi di una quantità piuttosto notevole di prodotto derivante dalla preparazione in grande dell'etilene col mezzo di 87 litri di alcole ed una quantità corrispondente di acido solforico. Lo trattò cogli alcali bollenti per distillazione e la parte principale passò fra 280 e 300°. Sottoposto lo stillato a rettificazione, n'ebbe un idrocarburo col punto di ebollizione verso i 280°, e la cui composizione corrispondeva alla formola $C^{16}H^{32}=(C^2H^4)^8$.

Già il Serullas lo studiò, quarantatre anni sono, ed altri chimici posteriormente, ed il Mitscherlich ne determinò la densità del vapore, e gli fu dato il nome di *eterolo*.

È un liquido lievemente giallognolo, alquanto denso e coll'aspetto dell'olio di olivo. Possiede un odore speciale aromatico, alquanto sgradevole e che rimane lungo tempo nel recipiente in cui fu contenuto. Quando è anidro è cattivo conduttore dell'elettrico, ma basta una tenue quantità di acqua per renderlo buon conduttore. Il suo peso specifico $=0,921$; a $-25°$ piglia la consistenza della trementina, ed a $-35°$ si solidifica. È solubile nell'alcole e nell'etere. Immergendovi del potassio, il metallo vi rimane perfettamente lucido.

Berthelot ne osservò inoltre le reazioni seguenti: trattato coll'acido nitrico fumante e aggredito con violenza, si scioglie interamente; fatto bollire coll'acido nitrico comune, vi si scioglie a poco a poco, ingenerando prodotti nitrati e resinosi, senza che tra i prodotti di ossidazione si riscontri verun acido grasso; trattato con acido solforico fumante, rimane intaccato ed emulsionato, poscia sale a galleggiare in quantità notevole e forse modificato; col bromo reagisce con forza, ingenerando acido bromidrico ed un liquido più denso dell'acqua.

Scaldato in cannelli sigillati a lampada e robustissimi a 280°, con 50 parti di acido iodidrico della densità di 2, per dodici a quindici ore, e rompendo i cannelli con grandissima precauzione, ne risultò dell'iodio libero, dell'idrogeno e dell'idruro di etilene, oltre a varii idrocarburi liquidi, i quali furono pure studiati dal Berthelot.

Risultarono numerosi e tutti appartenenti alla famiglia degl'idrocarburi saturi C^nH^{2n+2}. Non patiscono alterazione dall'acido nitrico fumante a temperatura ordinaria, nè dal bromo, nè dall'acido solforico fumante e tepido. La loro separazione riuscì difficilissima, e si ottenne per via di distillazioni frazionate. Furono i seguenti:

1° L'*idruro d'esadecilene* $C^{16}H^{34}$: bolle verso 280° e se ne raccolse in quantità assai meno copiosa dei due idruri succedenti;

2° L'*idruro di duodecilene* $C^{12}H^{26}$: bolle verso 200° ed è abbondantissimo;

3° *Idruro di esilene* C^6H^{14}: bolle verso 70° ed è in proporzione uguale al precedente;

4° *Idruro di butilene*, od un suo isomero C^4H^{10}. Liquido sommamente volatile e raccolto in piccolissima quantità. Non può essere condensato col mezzo di una mescolanza frigorifera, sebbene si avesse in forma liquida, operando a temperatura invernale.

Eterina. — Nella formazione dell'eterolo per la reazione mentovata tra l'acido solforico e l'alcole, si ingenera un altro idrocarburo, il quale a temperatura ordinaria è sciolto dall'eterolo, e d'onde si depone in istato cristallino quando si tenga il miscuglio ad un freddo intenso ed in vaso aperto per varii giorni. Allorquando nulla più si depone, si versa la materia sopra filtro umido, mantenuto a 0° dal ghiac-

Digitized by Google

cio che lo circonda. Il prodotto cristallizzato, ossia l'eterina, rimane sul feltro; si lava per liberarlo dall'acido libero infrapposto, poi si comprime fra più fogli di carta bibula.

Si purifica ridisciogliendolo nell'alcole, d'onde cristallizza in lunghi prismi incolori, duri, fragili, scricchiolanti fra i denti, insipidi, inodori a freddo, e che pigliano l'odore dell'eterolo quando si scaldano. Sono solubili nell'alcole e meglio anche nell'etere, col peso specifico = 0,980, col punto di fusione a 110° e quello di ebollizione a 260°, volatilizzandosi senza alterazione.

Le analisi dell'eterina fatte da Hennell e Serullas condussero a conchiudere che è pure un polimero dell'etilene, ma è ignoto in qual grado di condensazione.

Etilosolfato di eterolo od olio pesante di vino. — L'olio pesante di vino passa verso la fine della preparazione dell'etere, quando si sviluppano anidride solforosa e gas etilene. Il Liebig, che lo analizzò, ebbe a considerarlo come un etilosolfato di eterolo. Quando si tratta con acqua calda l'olio pesante di vino grezzo, viene a galleggiare alla superficie una sostanza oleosa e leggiera, la quale consta di eterina e di eterolo; nell'acqua frattanto rimane dell'acido solfoetilico in soluzione. Si può ottenere lo stesso prodotto distillando gli etilosolfati alcalini in istato di perfetta secchezza, o meglio ancora, secondo il Lielig, distillando una mescolanza in pesi uguali di etilosolfato di potassio e di calce arroventata di recente. Marchand preferì di ottenerlo dalla distillazione di etilosolfato di piombo secco. Il prodotto grezzo si libera dall'alcole, dall'etere e dall'acido solforoso dibattendolo con acqua fredda e seccandolo nel vuoto con acido solforico.

Il liquido oleoso che s'ingenera tra l'acqua calda e l'olio pesante di vino, e che fu detto olio di vino leggiero, non è che una mescolanza di eterolo e di eterina.

Eterone. — Marchand nella distillazione degli etilosolfati raccolse insieme coll'olio pesante di vino un liquido molto volatile, avente il punto di bollitura a circa 30°, ed a cui diede il nome di eterone. Fu trovato identico coll'amilene.

ETILENICO ALCOLE. *Vedi* GLICOLE.

ETILICHE BASI *od* **ETILAMMINE** (sin. *Azoturi di etile*, *Etiliache*, *Etiline*) (*chim. gen.*). — La loro scoperta appartiene a Wurtz, e fu una delle più importanti e più feconde della chimica moderna per lo sviluppo delle nuove teorie.

Le basi etiliche possono considerarsi come derivate dal gruppo ammoniaca, in cui ciascun atomo d'idrogeno viene successivamente sostituito da altrettante molecole dell'etile C^2H^5, compreso l'ammonio nel quale il quarto atomo d'idrogeno può essere surrogato ugualmente dall'etile. È naturale il pensare che ciò che diciamo per la genesi delle basi etiliche può ripetersi eziandio per tutti quei casi in cui un radicale monoatomico sostituisce uno o più atomi d'idrogeno nel detto gruppo, senza turbarne la simmetria primitiva e senza anche spegnerne le qualità basiche, per cui non sono da considerare che un semplice ramo del grand'albero delle *ammine*.

Data l'ammoniaca come gruppo fondamentale, si passa successivamente alla etilammina, alla dietilammina, alla trietilammina ed al tetraetilammonio o idrato di esso, come dalle formole:

$$\underbrace{Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}}_{\text{ammoniaca}}\quad \underbrace{Az\begin{cases}C^2H^5\\H\\H\end{cases}}_{\text{etilammina}}\quad \underbrace{Az\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{cases}}_{\text{dietilammina}}\quad \underbrace{Az\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}}_{\text{trietilammina}}\quad \underbrace{Az\left.\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5.H\end{cases}\right\}O}_{\text{idrato di tetretilammonio.}}$$

Wurtz le ottenne la prima volta come prodotto della reazione tra la potassa ed il cianato od il cianurato di etile, che gli fornirono la etilammina; posteriormente Hoffmann e Carey-Lea ebbero la dietilammina, la trietilammina e il tetraetilammonio o coll'ioduro d'etile dell'ammoniaca o col nitrato d'etile e la stessa ammoniaca.

Preparazione in grande delle etilammine. — Stas e Groves avendo dimostrato che si forma del cloridrato di etilammina per l'azione dell'ammoniaca alcolica sul cloruro d'etile, e riscontrandosi nei prodotti secondarii della preparazione del cloralе un'abbondanza di cloruro d'etile, Hoffmann pensò di giovarsene per conseguire in copia notevole l'etilammina. Si cominciano a distillare tali prodotti raccogliendo il cloruro d'etile entro condensatore refrigerato in modo opportuno, indi si versa $^1/_2$ litro del detto cloruro entro digestore di ferro della capacità di 5 litri, gli si aggiunge 1^{l},50 di alcole di 95° c., saturato con gas ammoniaco a 0°, e si scalda per un'ora in bagno maria. Si forma sale ammoniaco che si depone, si feltra il prodotto per separare il detto sale e si distilla in bagno maria. Le prime porzioni che si raccolgono, quando sono diluite con acqua forniscono un prodotto oleoso, il quale è probabilmente cloruro di etile clorato, ma non vi ha più traccia di cloruro di etile. Nella distillazione passa in appresso alcole ammoniacale, il quale può essere risaturato coll'ammoniaca per una successiva operazione sul cloruro d'etile. Si sospende la distillazione a un dato punto, si travasa il residuo in ampia cassula che blandamente si fa evaporare, ad espellere

Digitized by Google

tutto l'alcole, in ultimo si scalda a maggior temperatura fino a discacciamento di tutta la parte liquida. Il residuo che è fuso si rappiglia, nel raffreddare, in una massa cristallina fibrosa, formata dei cloridrati delle tre basi etiliche, mono, bi e tri, e con pochissimo di sale ammoniaco. Si tratta la mescolanza salina con una liscivia concentrata di soda; le basi etiliche, fatte libere, si raccolgono coll'aspetto di un liquido leggero che poi si digerisce con idrato di sodio solido per disidratarle. Siccome vi si trovano in mescolanza l'etilammina, la di- e la trietilammina, così si sottopone a distillazione.

Il liquido comincia a bollire a 20°, e sempre ascendendo va fino a 95°, punto in cui quasi tutto è distillato. Ma quantunque tra un'etilammina e l'altra si abbiano 40° di differenza nei punti di bollitura, tuttavolta è impossibile di disgiungerle per via di distillazione frazionata. Fa d'uopo a tale intento valersi dei mezzi che saranno indicati per la loro separazione.

Da 5 litri di cloruro d'etile grezzo Hoffmann potè conseguire 1 litro e mezzo di basi etileniche anidre.

Metodi per separare le basi etiliche mescolate insieme. — Heintz trovò un primo mezzo per avere la dietilammina separata dalla trietilammina. Data una mescolanza delle due basi, si comincia a trasformarle in cloridrati, indi si fanno bollire in soluzione neutra e concentrata di nitrito di potassa. Nel prodotto volatile e condensato si ha la dietilammina convertita in nitrosodietilina con traccie di trietilammina; ma la parte principale di questa rimane nel residuo, d'onde può ottenersi libera distillando con soda. Circa poi alla nitrosodietilina, è facilissimo di riconvertirla in dietilammina, sciogliendola nell'acido cloridrico pure concentrato, evaporando e distillando con una liscivia di soda.

Se vi era anche etilammina, essa rimane distrutta dall'acido nitroso, che la trasforma in etere nitroso.

Hoffmann trovò un altro mezzo per separare le basi etilate, valendosi a quest'uopo dell'etere ossalico. Data una mescolanza delle tre basi, se ne prendono 100 parti, a cui si aggiungono a poco a poco, col mezzo di un imbuto a chiavetta, 150 parti del detto etere, operando entro apparecchio di reflusso, perchè la mescolanza si scalda e vi ha formazione di vapore. Compiuta questa parte dell'operazione, si versa la mescolanza entro un autoclave che si scalda a 100° per più giorni. L'etilammina e la dietilammina sono trasformate, la prima in dietilossammide e la seconda in dietilossammato di etile, senza che la trietilammina abbia soggiaciuto a modificazione. Si distilla il prodotto della reazione per separarne l'alcole e la trietilammina; si immerge in mescolanza frigorifera il residuo, con che la dietilossammide diventa solida; si spreme la materia con pannolino, entro cui rimane la parte solida colla dietilossammide quasi pura. La parte liquida (che consta di etere dietilossammico con alcole, trietilammina e traccie di dietilossammide), si sottomette a rettificazione, raccogliendo ciò che passa tra 250 e 254°, che è l'etere dietilossammico. Distillando colla potassa la dietilossammide e il detto etere, si riottengono le due etilammine.

Heintz avrebbe osservato che vi ha un lieve inconveniente nel seguire il detto processo, perchè succede qualche perdita di etilammina e di dietilammina, e perchè, allorquando queste basi siano in piccola quantità, si può anche non riconoscervene la coesistenza.

Etilammina, $C^2H^5.H^3Az = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right.$. — Piglia nascimento da molte reazioni e si prepara:

1° Facendo agire la potassa sull'etere cianico,

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CO\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{cianato di etile.}} + 2KHO = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right. CO^3K^2$$

Si distillano due parti di etilosolfato di potassa con una parte di cianato di potassa, e il prodotto che si raccoglie contiene una mescolanza di etere cianico e di etere cianurico che si versa in apparecchio distillatorio con soluzione concentrata di potassa. Si scalda lievemente la prima e si spinge più in alto il calore alla fine, finchè il contenuto nel pallone sia ridotto a secco. I vapori che distillano si condensano in acqua inacidita con acido cloridrico, che poi si evapora a secco. Se ne ha il cloridrato d'etilammina, che ben disseccato si mesce con 2 volte il peso di calce, introducendo il miscuglio in lunga canna di vetro, chiusa da un capo, e in modo che ne occupi la metà, ed empiendo l'altra metà di pezzetti di potassa caustica; si scalda e si raccoglie l'etilammina in pallone, immerso in mescolanza frigorifera.

2° Dall'azione degli eteri dei corpi alogeni colla ammoniaca.

Vedemmo già come Hoffmann si valesse del cloruro di etile ricavato dai prodotti secondarii del cloralio per l'ottenimento delle etilammine in grande. Ma dal bromuro e più anco dall'ioduro di etile si riesce all'effetto per la monoetilammina. Col bromuro di etile e l'ammoniaca acquosa non si ha che un'azione lenta a freddo, ed occorrono da otto a dieci giorni di digestione; a 100° con ammoniaca alcolica e il bromuro in eccesso, entro cannelli chiusi, a capo di ventiquattr'ore si ha il bromuro di etilammina in copioso precipitato. Occorrono tubi lunghissimi, e la cui metà soltanto sia immersa nel bagno maria.

Hoffmann sostituì l'ioduro al bromuro. Ma la reazione è meno semplice, cioè non solamente a norma dell'equazione

$$C^2H^5I + AzH^3 = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.,HI,$$

Digitized by Google

poichè si formano contemporaneamente gl'iodidrati delle altre due etilammine, non che l'ioduro di tetretilammonio.

Notammo di sopra come egli si valga poi dell'etere ossalico per la separazione delle tre etiline.

3° Dall'ammoniaca col nitrato di etile si ha pure l'etilammina. Juncadella adoperava a tal uopo un miscuglio di alcole ammoniacale e dell'etere nitrico dentro cannelli chiusi, che scaldava in bagno maria per uno a due giorni. Carey Lea ottenne pur l'etilammina insieme con dietilammina ed una tenue quantità della terza base, scaldando i due ingredienti (l'ammoniaca dev'essere acquosa) in cannelli suggellati a lampada, e di grande resistenza, che tenne immersi nel bagno maria. Distillò indi il prodotto con un alcali caustico e saturò esattamente le etiline con acido solforico; evaporando poi a secco i solfati misti, e ripigliandoli con alcole.

Ciò eseguito, si rendono libere le basi col mezzo di un alcali e si saturano coll'acido picrico. La trietilammina vi è in dose tenuissima e si può trascurare. Rimangono adunque da separare i picrati dell'etilammina e della dietilammina, al che si giunge facilmente col mezzo delle cristallizzazioni, dacchè quello della prima è il meno solubile. In ultimo si decompone ciascuno dei picrati coll'acido cloridrico, per aver puri i due cloridrati, dai quali si passa alle basi libere distillandoli con potassa o soda.

4° Mendius trovò che fissando idrogeno sul cianuro di metile si riesce all'etilammina, conforme all'equazione

$$\underbrace{C\left\{\begin{matrix}CH^3\\Az\end{matrix}\right.}_{\text{cianuro di metile}} + H^4 = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^3\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina.}}$$

È un processo generale per la preparazione delle ammine; così, cominciando dall'acido cianidrico, nitrile dell'acido formico, si viene alla metilammina

$$\underbrace{CAzH}_{\text{ac. cianidrico}} + H^4 = Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\H^3\end{matrix}\right.$$

e seguitando col cianuro di etile si viene alla propilammina:

$$\underbrace{C\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\Az\end{matrix}\right.}_{\text{cianuro di etile.}} + H^4 = Az\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\H^3\end{matrix}\right.$$

Per ottenere l'etilammina (e così ripetasi delle altre ammine alcoliche usando il nitrile opportuno) si aggiungono 25 gr. di cianuro di metile a 900 gr. di acqua e 100 gr. di acido solforico, e si versa il liquido sullo zinco granulato. Svolgesi idrogeno, ed allorchè cessa lo sviluppo del gas, si distilla il liquido fino a metà, e il prodotto distillato, misto con 150 grammi d'acqua e 80 gr. di acido solforico, è riversato sullo zinco. Si uniscono i prodotti e si evaporano a fare cristallizzare la parte maggiore del solfato di zinco; si lava il sale con alcole, si uniscono i lavacri colle acque madri, vi si aggiunge acetato di piombo, si feltra per separare il solfato di piombo, e si precipita lo zinco rimanente nel liquido valendosi dell'acido solfidrico. Si feltra di nuovo, si distilla con soda caustica in eccedenza, e si raccoglie lo stillato nell'acido cloridrico.

Per altre reazioni l'etilammina piglia nascimento: le verremo annoverando:

a) Dal cloruro di etile mescolato con 3 volumi di alcole quasi saturo di gas ammoniaco e scaldando a 100° per sei a sette ore (Groves); od anche dal fosfato e dal solfito di etile;

b) Dal cloridrato, bromidrato o iodidrato di ammoniaca, con alcole, in cannelli chiusi a lampada e ad alta temperatura: formansi cloruro di etile ed acqua, che reagiscono sull'ammoniaca fatta libera:

$$\underbrace{AzH^3,HCl}_{\text{cloridr. di ammoniaca}} + \underbrace{C^2H^6O}_{\text{alcole}} = \underbrace{C^2H^5Cl}_{\text{cloruro di etile}} + AzH^3 + H^2O = \underbrace{Az,C^2H^5H^4,HCl}_{\text{cloridrato di etilammina.}} + H^2O$$

c) Dalla decomposizione dell'acido solfetammico o del solfetammato di barita operata col mezzo della potassa (Strecker):

$$\underbrace{C^2H^{23}AzS^2O^8}_{\text{acido solfetammico}} + 2H^2O = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^3\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina}} + SH^2O^4 + \underbrace{2C^2H^6O}_{\text{alcole}} + \underbrace{C^2H^6SO^4}_{\text{ac. isetionico.}}$$

Si opera facendo assorbire i vapori dell'anidride solforica nell'etere tenuto in mescolanza frigorifera; si dibatte con acqua per togliere l'eccedenza dell'acido solforico, indi con etere; si satura con gas ammoniaco secco il prodotto da cui fu separato l'etere, e se ne ha del solfetammato di ammoniaca che si converte in sale baritico mediante la bollitura con carbonato di barita. Si decompone con potassa detto sale baritico.

Se ne ritraggono etilammina, alcole ed acido isetionico.

d) Dall' etilurea decomposta mediante la potassa:

$$\underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\C^2H^5\\H^3\end{matrix}\right.}_{\text{etilurea}} + 2KHO = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^3\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina.}} + AzH^3 + CK^2O^3$$

Digitized by Google

Questo processo, immaginato dal Wurtz, può essere semplificato secondo che fu indicato da Tuttle, distillando cioè una mescolanza di urea, di solfocianato di calce e di calce estinta, ovvero di cianato di potassa e di calce estinta e solfocianato di calce. Si forma dapprima il cianato di etile.

e) Dal solfito di aldeide-ammoniaca scaldato colla calce (Gössmann):

$$\underbrace{C^2H^7AzSO^3}_{\text{solfito di aldeide ammoniaca}} + CaO = SCaO^4 + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina.}}$$

f) Dalla distillazione secca dell'acido ammide-propionico od alanina, la quale si sdoppia in anidride carbonica ed in etilammina (Limprickt):

$$\underbrace{C^3H^5(AzH^2)O^2}_{\text{alanina}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina.}} + CO^2$$

g) Dalla decomposizione dell'etile-carbilammina, che reagendo con due molecole d'acqua ingenera acido formico ed etilammina:

$$Az\left\{\begin{matrix}C\\C^2H^5\end{matrix}\right. + 2H^2O = \underbrace{CH^2O^2}_{\text{ac. formico}} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina.}}$$

h) Dallo scaldamento a 250° dell'ammoniaca col solfocianato di barita (Berthelot).

PROPRIETÀ DELL'ETILAMMINA.

L'etilammina è un liquido leggero, mobile, di perfetta limpidezza, della densità di 0,6964 a 8°, col punto di bollitura a 18°,7 e colla densità del vapore = 1,5940 a 27° e 1,5767 a 43°, sotto la pressione di 773^{mm},04. Possiede odore ammoniacale acutissimo e causticità quanto l'ammoniaca, per cui inazzurrisce la carta di tornasole arrossata, neutralizza fortemente gli acidi, e spande fumi bianchi in copia, accostandole uno specillo intriso nell'acido cloridrico. Avvicinandole un corpo infiammato si accende e arde di vampa giallognola. Si scioglie nell'acqua in qualsivoglia proporzione con isviluppo di calore, formando una soluzione alquanto vischiosa, da cui è scacciata per intero all'ebollizione.

Quando è sottoposta all'azione di una delle più potenti mescolanze frigorifere, come quella di acido carbonico liquido ed etere, si addensa, ma non si solidifica.

Per la sua causticità apporta un dolore acuto ed una viva infiammazione sulla lingua, allorchè se ne fa cadervi sopra una gocciola di soluzione concentrata.

L'etilammina in soluzione precipita molti sali metallici e perfino quelli di magnesia. Scioglie l'albumina precipitata di fresco come farebbe la potassa; scioglie pure l'idrato di rame, ma in quantità minore che l'ammoniaca (Wurtz). Versata nelle soluzioni di oro, di rutenio e di alluminio, dapprima li precipita, indi li ridisciogliе, cosa che non fa l'ammoniaca; il precipitato che forma coi sali d'oro non ha analogia coll'oro fulminante, poichè è decomposto dal calore senza detonazione. Non discioglie i precipitati formati nei sali di cobalto, di niccolo e di cadmio; scioglie facilissimamente quello che forma nel bicloruro di stagno, mentre l'ammoniaca induce un precipitato pochissimo solubile in un'eccedenza del reattivo. Non precipita immediatamente il percloruro di platino quando è in soluzione mediocremente concentrata. Dà un precipitato giallo simile a quello che si ottiene coll'ammoniaca, ma meno solubile, allorchè avendola in soluzione vi si versa dell'acido fosfomolibdico.

L'etilammina in vapore condotta per entro una canna arroventata si risolve in ammoniaca, acido cianidrico, idrogeno libero ed una tenue quantità di un idrocarburo.

L'iodio ne decompone la soluzione acquosa, formandone iodidrato di etilammina e di iodioetilammina, che può essere distillato senza decomposizione:

$$2Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right. + I^4 = HI + Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right., HI + (C^2H^5I^2)Az$$

Il cloro ed il bromo agiscono in modo uguale dando origine a prodotti iodati e bromati.

È decomposta dall'acido nitroso con formazione di nitrito d'etile, di azoto e di acqua:

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina}} + Az^2O^3 = \underbrace{Az(C^2H^5)O^2}_{\text{nitrito di etile.}} + Az^2 + H^2O$$

Per iscorgere la formazione del nitrito di etile e dell'azoto, basta lasciar cadere un cristallo di nitrito di potassa in una soluzione di cloridrato di etilammina a cui fu aggiunto dell'acido cloridrico; le bollicine dell'azoto si fanno subito manifeste.

Distillando una soluzione di nitrato di etilammina con nitrato di potassa si svolge del nitrito di etile accompagnato da una quantità tenuissima di un olio aromatico acre e più leggiero dell'acqua.

Coll'acido cianico dà nascimento ad etilurea (Wurtz):

$$\underbrace{COAzH}_{\text{ac. cianico}} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina}} = \underbrace{2Az\left\{\begin{matrix}(CO)''\\C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilurea.}}$$

Col cianato di etile produce dietilurea:

$$\underbrace{CAzO(C^2H^5)}_{\text{cianato di etile}} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina}} = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{dietilurea.}}$$

Col cloruro di cianogeno agisce come l'ammoniaca

Digitized by Google

dando origine a cloridrato di etilammina ed a cianetilammide:

$$\underbrace{2\left(Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.\right)}_{\text{etilammina}}+\underbrace{CAz,Cl}_{\text{cloruro di cianogeno}}=\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.,HCl}_{\text{cloridrato di etilammina}}+\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CAz\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.}_{\text{cianetilammide.}}$$

Coll'ossalato di etile produce dietilossammide (Wurtz).

Il solfocianato di etile od essenza di senape assorbe il vapore di etilammina, ingenerando la *tiosi-etilammina*, base il cui cloroplatinato corrisponde alla formola (Husterberger):

$$2[C^6H^{12}Az^2S,HCl].PtCl^4.$$

Scaldando a 275° in cannello chiuso a lampada 1 c. c. di una soluzione concentratissima di cloridrato di etilammina con 5 c. c. di acido iodidrico saturato a freddo, si ha scomposizione, si forma idruro di etilene C^4H^8, si svolge idrogeno e si ha ammoniaca (Berthelot).

Sali di etilammina. — L'etilammina si comporta con grandissima analogia all'ammoniaca nel combinarsi cogli acidi; e i sali che se ne ottengono sono facilmente solubili nell'alcole assoluto, nel quale non si sciolgono quelli di ammoniaca. Per conseguenza, quando si abbiano le due basi commiste, si trasformano in cloridrati od in solfati, si svapora a secco la massa salina e si ripiglia con alcole concentratissimo. Il solo sale di etilammina vi si scioglie. Si può anche, secondo il Meyer, saturare con acido tartarico in eccedenza le due basi, evaporare il prodotto: il tartarato acido d'ammonio cristallizza, mentre quello di etilammina rimane in istato sciloppose ed è solubile facilmente nell'alcole.

Acetato di etilammina. — Quando l'etilammina in vapore è condotta in recipiente che contiene dell'acido acetico cristallizzato e refrigerato con ghiaccio, si forma l'acetato, il quale ha l'aspetto di una massa cristallina di una bianchezza splendente, deliquescentissima. L'anidride fosforica vi agisce sopra vivamente, incarbonendolo e senza che s'ingeneri un composto analogo all'acetonitrile.

Bromidrato di etilammina, o *bromuro di etilammonio*, $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.HBr$. — È solubile, cristallizzabile, e svolge ammoniaca quando si distilla colla potassa.

Si produce in più casi: o per combinazione diretta; o per l'azione del bromo sull'etilammina acquosa; o per l'azione del bromuro d'ammonio sull'alcole o sull'etere; o per l'azione dell'ammoniaca sul bromuro di etile.

Carbonato di etilammina. — Fu dato il nome di carbonato anidro di etilammina all'etile-carbammato di etilammonio (vedi vol. III, pag. 688).

Bicarbonato di etilammina,

$$Az(C^2H^5)H^2,H^2CO^3.$$

Trovasi descritto questo sale nel *Dizionario* del Watts. Piglierebbe nascimento dalla distillazione del cloridrato di etilammina col carbonato di soda, ben secchi ambedue, e conducendo l'operazione con molta cura. Il bicarbonato di etilammina si condensa in massa cristallina, impregnata da un liquido vischioso, con forte odore ammoniacale, e che svolge vapori a temperatura comune che inazzurrano la carta arrossata di tornasole.

È molto deliquescente, ed ha reazione alcalina; scioglie i carbonati di rame e di zinco.

L'analisi fattane confermerebbe la formola data di sopra.

Molibdato di etilammina

$$2[Az(C^2H^5)H^2]\ H^2Mo^4O^7.$$

L'acido molibdico si scioglie facilmente nell'etilammina, e dalla soluzione, posta ad evaporare sotto campana col cloruro di calcio, si ha cristallizzato in pagliuole bianche, che ingialliscono nel disseccarsi, indi passano al rosso bruno, ed in ultimo si fanno brune. Perde continuamente etilammina, e si converte in un sale più basico.

Nitrato di etilammina, $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.,HAzO^3$. — Si prepara saturando l'etilammina con acido nitrico. Sale deliquescentissimo. La soluzione evaporata in bagno maria talvolta depone qualche laminetta sottile e che facilmente deliquisce, ma per la massima parte rimane sciloppose ed incristallizzabile. Per distillazione secca si decompone, svolgendo gas infiammabili in copia, ed un liquido acquoso e bruno su cui nuotano gocciolline oleose di odore speciale e sgradevole: nella storta rimane un residuo di carbone.

Ossalato di etilammina,

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.\right],H^2C^2O^4.$$

Si satura direttamente l'etilammina coll'acido ossalico. Per l'evaporazione cristallizza in prismi dritti, romboidali, le cui sommità sono modificate da faccette. Scaldandolo perde H^2O e si converte in dietilossammide. Misto con acido ossalico in eccedenza e scaldando fino a 180°, produce una certa quantità di acido etile-ossammico.

Solfato di etilammina. — Sale deliquescente, incristallizzabile, solubilissimo nell'alcole. Seccandolo nel vuoto rimane coll'aspetto di una massa gommosa e trasparente.

La sua solubilità nell'alcole dà modo di separare l'etilammina dalla metilammina e dall'ammoniaca. Supposte le tre basi insieme, si cominciano a saturare coll'acido cloridrico, poi si evapora a secco, e si tratta con alcole assoluto il misto salino. Si sciolgono i cloridrati dell'etilammina e della metilammina.

Digitized by Google

Si convertono in solfati; l'alcole scioglie solo quello di etilammina.

Allume di etilammina,

$$(SO^4)^3(Al^2)^{vi},SO^4(C^2H^5Az)^2 + 24H^2O.$$

Si mescono le soluzioni dei sali componenti e si evapora. Cristallizza in ottaedri regolari, somiglianti a quelli dell'allume comune, o casualmente in prismi, che ridisciolti si depongono in ottaedri (Kenner e Sthamer).

Meyer ottenne altri solfati doppii, cristallizzati.

Il *solfato di etilammina e magnesia*

$$(SO^4)(C^2H^5Az)^2,SO^4Mg + H^2O;$$

Il *solfato di etilammina e di rame;*

Il *solfato di etilammina con bicloruro di rame.*

Carey Lea ottenne il *solfato di etilammina e di zinco*, esso pure cristallizzato.

Solfidrato di etilammina. — Si forma con agevolezza quando si dirige una corrente di gas solfidrico entro pallone circondato di ghiaccio, contenente etilammina anidra, e pieno in precedenza d'idrogeno.

Il solfidrato si forma in cristalli fusibilissimi e volatili; dopo la pressione si rapprende di nuovo in bei cristalli che paiono prismi obliqui, di base rettangolare, terminati da punte di quattro faccie. Il suo vapore è infiammabile. Stando all'aria ingiallisce, perchè assorbe l'ossigeno atmosferico e l'umidità rapidamente, e si liquefà in goccioline gialle. Scioglie il solfuro d'antimonio, formando un liquido scolorito, che depone col tempo una polvere aranciona, come fa il solfuro di sodio o di potassio in cui fu sciolto detto solfuro.

Tartrato di etilammonio e di sodio. — Fu ottenuto da Carey-Lea.

Cloridrato di etilammina o *cloruro di etilammonio*, $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.HCl$. — Si ottiene saturando con acido cloridrico l'etilammina sciolta nell'acqua, evaporando a secco e ripigliando il residuo con alcole concentrato e bollente, che nel raffreddare depone il sale in larghe lamine cristalline. Dalla soluzione acquosa il cloridrato cristallizza in prismi rigati.

I cristalli sono molto deliquescenti, si fondono a 76° e il cloridrato fuso nel raffreddare si rappiglia in massa cristallina semitrasparente e screpolata. Portando la temperatura molto più in alto comincia a bollire fra 315 e 320°; in allora lasciandolo raffreddare si rassoda in massa amorfa di un bianco latteo, e non torna a fondere che verso i 260°.

Cloroaurato di etilammina,

$$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.HCl,AuCl^3.$$

Si ottiene mescolando soluzioni di tricloruro di oro e di cloridrato della base. Si depone in bei cristalli prismatici, di colore giallo d'oro, solubili nell'acqua, nell'alcole e nell'etere.

Cloromercurato di etilammina,

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.,HCl\right].HgCl^2.$$

Si ottiene mescendo soluzioni acquose di sublimato corrosivo e di cloridrato di etilammina in quantità equivalenti. Cristallizza più facilmente del corrispondente sale di metilammina, ma i cristalli sono più piccoli. Dalla soluzione alcolica si depone in pagliette bianche.

Clorocianomercurato di etilammina,

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.,HCl\right].HgCy^2.$$

Si forma concentrando in bagno maria fino al punto della cristallizzazione una mescolanza di soluzione neutra di cloridrato di etilammina con altra di cianuro di mercurio. È solubile nell'acqua, lievemente nell'alcole freddo, di sapore metallico sgradevole, e cristallizza in grosse lamine che sono permanenti all'aria e si decompongono al calore del bagno maria.

Cloropalladito di etilammina,

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.,HCl\right].PdCl^2.$$

Una soluzione acquosa di cloridrato di etilammina, evaporata in bagno maria con cloruro di palladio in eccesso, fornisce il doppio sale in cristalli voluminosi, uniti in ciuffi a pennacchi, neri per riflessione e di un bel rosso per trasparenza. Scaldandoli a 100° conservano il loro lustro; triturandoli danno una polvere di colore rosso-bruno.

Quando si mesce l'etilammina con una soluzione di cloruro di palladio si ingenera un sale di palladioetilammina (*vedi* PALLADIO).

Cloroplatinato di etilammina,

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.,HCl\right].PtCl^4.$$

Si prepara mescolando soluzioni concentrate acquose di percloruro di platino e di cloridrato di etilammina, indi aggiungendovi dell'alcole. Il sale forma un precipitato giallo che si spreme e si ridiscioglie nell'acqua bollente, d'onde cristallizza per raffreddamento in belle tavole di un giallo-arancio cupo.

Si hanno pure altri composti di platino e di etilammina, di cui sarà discorso in debito luogo (*vedi* PLATINO).

Fosfato di etilammonio magnesico,

$$(C^2H^5Az)^2Mg(PhO^4)^2 + 5H^2O.$$

Meyer lo preparò aggiungendo del solfato bisodico ad una soluzione di solfato di magnesia, misto con etilammina o con taluno de' suoi sali. Si forma un precipitato pultaceo, che diventa cristallino col tempo. È più solubile che il corrispondente sale d'am-

25 AOA 1872

Digitized by Google

moniaca, e quando si tiene sotto campana con acido solforico perde tutta l'acqua combinata e parte dell'ammoniaca.

Derivati clorati, bromati e iodati della etilammina. — Furono studiati da Wurtz, e constano del gruppo etilico, in cui i due atomi rimanenti dell'idrogeno ammoniacale sono surrogati da altrettanti di uno dei tre alogeni.

Etilammina biclorata, $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\Cl^2\end{matrix}\right.$. — Il cloro agisce con vivacità sull'etilammina; ne nascono cloridrato di etilammina ed etilammina biclorata libera:

$$3\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.\right] + Cl^4 = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\Cl^2\end{matrix}\right. + 2\left[Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.,HCl\right].$$

Per riuscire nella preparazione si dirige una corrente di gas cloro lavato, entro canna di vetro del diametro di 3 centimetri, a cui è saldata nella parte inferiore altra canna di solo 1 centimetro di diametro. La reazione succede con isviluppo di calore e forza, onde, a moderarla, fa d'uopo che s'immerga la canna nel ghiaccio. L'etilammina clorata cade in gocciole grosse al di sotto della soluzione, e si raccoglie nella canna meno larga, che la sottrae all'azione successiva del cloro, che tenderebbe a decomporla.

A purificarla si lava con acqua pura e si rettifica sul cloruro di calcio.

È un liquido fluidissimo, di colore giallo chiaro, di odore acuto, che provoca la tosse e la lagrimazione. Bolle a 91°, e il suo vapore, quando è sovrascaldato entro canna, scoppia, ma senza rompere il recipiente. Qualora il cloro eccedesse, la convertirebbe in un composto che cristallizza in tenui pagliuole.

L'ammoniaca la scompone, disciogliendola lentamente.

La potassa ne ingenera acetato e cloruro di potassio, ammoniaca, e nel tempo stesso un gas clorato, in tenue quantità, che non è etere cloridrico, oltre ad alcune gocciole di un liquido oleoso, di odore sgradevole, simile a quello del cianuro di etile impuro e che cade al fondo. La reazione principale è espressa dall'equazione

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\Cl^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina biclorata}} + 3KHO = \underbrace{C^2H^3KO^2}_{\text{acetato di potassa.}} + 2KCl + AzH^3 + H^2O$$

L'etilammina biclorata non ha tendenze a combinarsi cogli acidi.

Etilammina bibromata, $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\Br^2\end{matrix}\right.$. — Il bromo agisce sull'etilammina in soluzione acquosa con forza ed in modo somigliante a quello che fa il cloro, di guisa che è necessario di aggiungerlo a goccie a goccie e di temperare la reazione raffreddando col ghiaccio. Esso vi si estingue. La parte maggiore della brometilammina rimane disciolta nel liquido acquoso, e solo si separa in piccola proporzione coll'aspetto di un olio, e verso la fine dell'operazione. Quella che è sciolta si può estrarre facilmente agitando con etere, e ponendo ad evaporare la soluzione eterea.

L'etilammina bibromata è un liquido di consistenza oleosa, di colore rosso arancione per una lieve eccedenza di bromo libero, e che si può scolorire col mezzo della potassa caustica diluita. È più pesante specificamente dell'acqua.

Etilammina biodata, $Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\I^2\end{matrix}\right.$. — L'iodio agisce immediatamente sull'etilammina in soluzione acquosa, con inalzamento di temperatura, e formazione d'iodidrato di etilammina e di un liquido densissimo azzurro cupo che è la etilammina biiodata. È solubile nell'alcole e nell'etere. Volendola distillare si scompone con isviluppo di vapori d'iodio. Non si ebbe fino ad ora in istato puro. La potassa caustica la decompone a poco a poco producendone ioduro di potassio, un poco d'iodato di potassa ed una proporzione notevole di un corpo iodato giallo e cristallino, poco solubile nell'acqua, solubile nell'alcole, dalla cui soluzione pertanto non ricristallizza. Sembra un miscuglio di varii prodotti.

Dietilammina, $C^4H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$. — Fu scoperta da Hoffmann nel 1850, e si produce scaldando una soluzione acquosa di etilammina con bromuro di etile, entro cannelli chiusi a lampada,

$$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right. + C^2H^5Br = Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\H\end{matrix}\right.,HBr,$$

dal quale bromidrato si può avere in istato libero distillandolo con potassa.

Si forma più comunemente tra l'ioduro d'etile e l'ammoniaca, entro cannelli chiusi insieme coll'etilammina, conforme al metodo di Hoffmann descritto a pag. 1020, separandola poscia col mezzo dell'etere ossalico, di cui fu parlato nella stessa pagina.

Si ottiene eziandio tra il nitrato d'etile e l'ammoniaca, conforme fu indicato da Carey-Lea, separando poscia col mezzo dell'acido picrico l'etilammina e la dietilammina formatasi, dacchè il picrato di dietilammina è più solubile di quello dell'altra base.

È un liquido volatile, infiammabile, che bolle a 57°, solubilissimo nell'acqua e di forte reazione alcalina; somiglia all'etilammina nel numero maggiore

Digitized by Google

delle reazioni, dalla quale tuttavia può essere distinta, perchè: 1° non precipita il cloruro di palladio, cosa che fa l'etilammina; 2° il precipitato che ingenera coi sali di zinco non è solubile in un eccesso del medesimo; 3° dà origine ad un precipitato col bicloruro di mercurio, che non può ridisciogliere, mentre l'etilammina e l'ammoniaca lo ridisciolgono.

Col cianato di etile dà nascimento alla trietilcarbammide (Hoffmann):

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\H\end{matrix}\right.}_{\text{dietilammina}} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}(CO)''\\(C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{cianato di etile}} = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\(C^2H^5)^3\\H\end{matrix}\right.}_{\text{trietilcarbammide.}}$$

Non si conoscono che pochi sali di dietilammina.

Il *cloroplatinato di dietilammina*,

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\H\end{matrix}\right.,HCl\right].\ PtCl^4,$$

è discretamente solubile e cristallizza in granelli di color rosso aranciato. Weltzien lo potè ottenere in bei cristalli splendenti di colore giallo arancio, i quali Müller trovò appartenere al tipo ortorombico.

Bromodietilina, $C^2H^5Br(C^2H^5O)^2$. — Henry ottenne questo prodotto coll'azione del perbromuro di fosforo sulla dietilammina. È un liquido giallognolo etereo, insolubile nell'acqua, della densità di 1,258 a 8°, che bolle senza decomposizione verso i 200° e i cui vapori irritano fortemente gli occhi.

Iododietilammina. — Tra l'iodio e la dietilammina si ingenera un prodotto di iodosostituzione che ha l'aspetto di una materia oleosa.

Nitrosodietilina, $C^4H^{10}Az^2O^2$. — Allorquando si tratta il cloridrato di dietilammina con nitrito di potassa si svolge dell'azoto e del protossido di esso, non si forma nitrato d'etile e se ne ha un prodotto volatile che è la nitrosodietilina. Deve farsi l'operazione entro un'ampia storta, scaldando lievemente in principio, indi quando lo sprigionamento del gas diviene molto tumultuoso si deve raffreddare di tempo in tempo. La nitrosodietilina passa nel recipiente dove si condensa, sciolta parzialmente nell'acqua. Per separarla dalla soluzione acquosa si aggiunge del cloruro di calcio, si decanta la materia oleosa che vi soprannuota, si secca e si rettifica in una corrente d'idrogeno.

È un liquido oleoso della densità di 0,951 a 17°,5, di sapore bruciante e di odore aromatico. Ha il punto di ebollizione a 176°,9. Trattata con una corrente di gas acido cloridrico o distillata colla soda riproduce la dietilammina.

Trietilammina, $C^6H^{15}Az = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$. — La trietilammina si ottiene scaldando la dietilammina col bromuro di etile, e distillandone con potassa il bromidrato.

Si ottiene eziandio tra l'etilato di potassio e il cianuro di etile, in quel modo onde l'etilammina è ingenerata tra l'idrato di potassio e l'etere cianico:

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}(CO)''\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{cianato di etile}} + \underbrace{2C^2H^5KO}_{\text{etilato di potassio.}} = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. + CK^2O^3.$$

Si fanno digerire gl'ingredienti per alcune ore a blanda temperatura e si distilla in bagno d'arena. Se ne raccoglie un prodotto alcalinissimo che si satura con acido cloridrico e si svapora; distillando il residuo colla potassa se ne ha la trietilammina pura. L'etere cianico e l'etilato alcalino devono essere perfettamente anidri, altrimenti dalla reazione si avrebbe etilammina; tuttavolta, quand'anche non siavi dell'acqua, in qualche caso ne succede una reazione diversa dalla descritta, con formazione di trietilcarbotriammina.

Carey-Lea l'ottenne dall'azione del nitrato di etile sull'ammoniaca, osservando le condizioni seguenti: si prendono 38 volumi di nitrato di etile, 3 volumi di ammoniaca acquosa concentrata e 2 volumi di alcole assoluto; si introduce la mescolanza entro cannelli che si chiudono a lampada, e si scaldano a 100° per qualche ora. Si rompono i cannelli, se ne estrae il contenuto, che si satura esattamente con acido nitrico, si svapora in bagno maria e si ripiglia la massa pastosa con 4 volumi d'alcole assoluto. Si aggiunge alla soluzione alcolica una quantità di soda in eccedenza considerevole, si distilla, e si raccolgono i prodotti della distillazione in una mescolanza di 3 volumi di nitrato di etile e 2 volumi di alcole assoluto, circondata da un miscuglio frigorifero. Il liquido saturato dal vapore alcalino è introdotto in altri cannelli che si chiudono a lampada e che si scaldano in bagno maria.

Procedendo conforme alla maniera descritta non si ingenera che pochissimo di etilammina; la dietilammina ci rappresenta i $^3/_4$ e la trietilammina l'altro quarto della mescolanza delle basi etiliche. Si satura con acido picrico, con che si ha il picrato di dietilammina nella forma di un olio pesante, mentre i picrati di etilammina e di trietilammina cristallizzano in aghetti gialli. Questi son decomposti col mezzo di un alcali e si distilla, raccogliendo le due basi nell'acqua che poi si dibatte con etere: la trietilammina passa nel liquido etereo e l'etilammina rimane sciolta nell'acqua.

La trietilammina piglia nascimento eziandio tra l'ioduro d'etile e l'ammoniaca, insieme colle altre due basi etiliche; e siccome ne parlammo descrivendo la

Digitized by Google

preparazione dell'etilammina, così rimandiamo il lettore a pag. 1020.

La trietilammina è un liquido incoloro, alcalinissimo, di odore ammoniacale aggradevole, infiammabile, più leggiero dell'acqua, nella quale è poco solubile, e su cui galleggia come fa un olio: bolle a 91°.

Carey-Lea studiò le reazioni cui dà nascimento coi sali metallici.

In soluzione acquosa precipita i sali di niccolo in verde, quelli di cobalto in azzurro verdognolo, i protosali di stagno in bianco, il nitrato d'argento in bruno, il percloruro d'antimonio in bruno rossigno, i sali di urano in giallo, quelli di mercurio in biancogiallognolo, quelli di ferro in verde-grigio, i sali di rame in azzurro e quelli di manganese in biancobruniccio, i sali di magnesia, di cerio, di zirconio, di glucinio, di cadmio e di zinco in bianco, e tutti i precipitati indicati non si ridisciolgono quando si aggiunge un'eccedenza di essa: ridiscioglie invece i precipitati che ingenera coi sali di allumina e col bicloruro di stagno. Non precipita i sali di platino e di palladio; precipita il cloruro d'oro, e il precipitato formatosi annerisce prontamente con formazione di protossido d'oro e sviluppo di aldeide, reazione la quale è caratteristica per la trietilammina.

Geuther e Schultze affermarono che scaldandone una soluzione neutra col nitrato di potassa se ne ha una sostanza oleosa, che bolle in gran parte a 182°, e possiede l'odore e la composizione della nitrosodietilina; ma Heintz osservò posteriormente che allorquando succede l'effetto descritto la trietilammina contiene una certa quantità di dietilammina; se si adopera purgatane affatto, la nitrosodietilina non si ottiene più.

Bromidrato di trietilammina, $Az(C^2H^5)^3,HBr$. — Cristallizza in bei cristalli fibrosi, i quali talvolta raggiungono la lunghezza di parecchi centimetri.

Cloridrato di trietilammina, $Az(C^2H^5)^3,HCl$. — Cristallizza facilmente in laminette scolorite non deliquescenti, facilmente volatilizzabili senza decomposizione ed infiammabili.

Cloroplatinato di trietilammina,

$$2[Az(C^2H^5)^3,HCl].PtCl^4.$$

Cristallizza in bei rombi di colore arancione dalla soluzione acquosa concentrata e nel raffreddare. I cristalli sono regolarissimi e raggiungono una notevole dimensione. Sono molto solubili nell'acqua.

Nitrato di trietilammina. — Non è cristallizzabile, ma quando se ne concentra la soluzione nel vuoto rimane coll'aspetto di uno sciloppo denso.

Solfato di trietilammina. — È solubilissimo nell'acqua e nell'alcole, e per evaporazione nel vuoto si potè ottenere in massa cristallina confusa. Dà nascimento ad un doppio sale col solfato di zinco.

Le basi etiliche, mono- e di-, contenendo 2 od 1 atomo d'idrogeno non sostituito dall'etile nel gruppo ammoniaco, possono scambiare il detto idrogeno con altri radicali alcolici, onde si hanno la *dietile-amilammina*, la *metiletilamilammina*, di cui fu discorso in quest'Opera nel volume I, pag. 747, e così la *etilmetilammina*, la *dietilmetilammina*, ecc., di cui si dirà trattando la storia dei *composti metilici* (*vedi* METILAMMINA).

Tetretilammonio. — È noto che nei sali ammoniacali il gruppo basico non corrisponde più alla composizione dell'ammoniaca, perchè l'azoto si assimilò un nuovo atomo d'idrogeno, con cui si converti nel radicale AzH^4, cioè l'ammonio, capace di surrogare K, Na, ecc. nelle combinazioni saline; e ci è noto ancora che fino ad ora non si riuscì a conseguire il detto ammonio in istato libero. Lo stesso avviene della trietilammina, la quale ha la capacità dell'ammoniaca di appropriarsi un quarto atomo di etile e comportarsi come l'ammonio; onde il tetretilammonio, esso pure non ottenuto libero, perchè tentando di averlo in tale condizione si sdoppia in ammina ed in etile.

Si conosce il *tetretilammonio* per le sue combinazioni, quali l'*idrato*, i composti alogeni, i sali cogli ossacidi, ecc.; e la sua genesi si compie generalmente partendo da una molecola di trietilammina, con cui si fa agire l'etere di uno degli elementi alogenici. Ad esempio:

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{trietilammina}} + \underbrace{C^2H^5I}_{\text{ioduro d'etile}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.,I}_{\text{ioduro di tetretilammonio.}}$$

Devesi ad Hoffmann la scoperta del tetretilammonio, che la fece nel 1851 mentre studiava le ammine dei radicali alcolici. Egli ottenne dapprima l'ioduro ed il bromuro di tetretilammonio, d'onde coll'ossido di argento umido passò all'idrato:

$$Az(C^2H^5)^4,I + AgHO = Az(C^2H^5)^4\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O + AgI$$

e da esso ai sali.

La preparazione si eseguisce mescendo i due reagenti a temperatura ordinaria, nella quale l'ioduro di etile si combina direttamente colla trietilammina, onde dopo un certo tempo la mescolanza si rappiglia in massa cristallina d'ioduro di tetretilammonio; ma la reazione succede più rapida e compiuta operando a caldo. A quest'effetto si versa il miscuglio in cannelli robusti che si chiudono a lampada. Bastano pochi minuti del bagno maria perchè la combinazione sia effettuata e si vegga l'ioduro a cristallizzare; da esso poi si passa all'idrato.

Idrato di tetretilammonio,

$$C^8H^{21}AzO = Az(C^2H^5)^4\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Digitized by Google

Per ottenerlo si aggiunge a poco per volta ossido di argento, umido ancora e precipitato di fresco, all'ioduro di tetretilammonio in soluzione, e si scalda blandamente sempre agitando. Ne precipita ioduro d'argento; si cessa quando l'ioduro metallico assunse un colore giallo stabile, e l'idrato rimane sciolto nel liquido.

La soluzione può essere scaldata ad ebollizione senza che si scomponga; evaporata nel vuoto secco depone dopo qualche giorno de' cristalli aghiformi, capillari, deliquescentissimi e che attirano con avidità l'acido carbonico dall'atmosfera. Se si continuasse a tenerli nel vuoto scomparirebbero, e il liquido si rappiglierebbe in una massa semisolida, deliquescente ed avida dell'acido carbonico come i cristalli.

L'idrato di tetretilammonio in soluzione ha reazione alcalinissima ed il sapore amaro della chinina: è causticissimo. Quando è concentrato brucia la lingua e disorganizza l'epidermide come fanno la potassa e la soda; soffregato fra i diti vi eccita quella certa sensazione che è prodotta dagli alcali fissi e ne svolge quell'odore ch'essi danno. Saponifica i grassi; trasforma il furfurammide in furfurina; scaccia l'ammoniaca, anche a freddo, dai sali ammoniacali; decompone l'etere ossalico in alcole ed ossalato. Col glucoso e l'ossido rameico, a caldo, induce immediatamente la riduzione a protossido di rame.

Colle soluzioni metalliche agisce come fa la potassa caustica, tranne che non ridiscioglie sì facilmente l'idrato di allumina, nè ridiscioglie punto l'idrato di sesquiossido di cromo. Perfino può scacciare di combinazione la potassa, in qualche caso, perchè se aggiungasi ad una soluzione alcalina d'ioduro di potassio una soluzione d'idrato di tetretilammonio, se ne ha un precipitato cristallino d'ioduro di tetretilammonio insolubile nei liquidi alcalini.

Dicemmo che scaldato ad ebollizione non si altera, ma spingendone innanzi la concentrazione comincia a decomporsi alla temperatura del bagno maria, il residuo si rigonfia notevolmente, e si sdoppia per intero in acqua, trietilammina ed etilene:

$$Az(C^2H^5)^4H,O = Az(C^2H^5)^3 + H^2O + C^2H^4.$$

Fatto bollire per 24 ore con ioduro di etile entro pallone con apparecchio a riflusso, perde la reazione alcalina, diventa neutro perfettamente, e si converte in alcole ed in ioduro di tetretilammonio:

$$Az(C^2H^5)^4H,O + C^2H^5I = C^2H^6O + Az(C^2H^5)^4I.$$

Col cloro, bromo e iodio ingenera prodotti di sostituzione, nei quali non si riscontra più il carattere dell'alcalinità. Il derivato bromato cristallizza dall'alcole in magnifici aghi di colore arancione.

Coll'acido cianico si combina e fornisce un composto cristallizzato, che si crede essere la tetretilurea. Il derivato iodurato è similmente in bei cristalli, e si ottiene od esponendo l'ioduro di tetretilammonio all'aria, o coll'iodio e l'idrato direttamente.

Bromuro di tetretilammonio. — Sale cristallizzabile e deliquescente. Si ha coll'acido bromidrico e l'idrato:

$$Az(C^2H^5)^4HO + HBr = H^2O + Az(C^2H^5)^4Br.$$

Cloruro. — Sale cristallizzabile, solubilissimo e deliquescente.

Cloromercurato di tetretilammonio, $2[Az(C^2H^5)^4Cl],5HgCl^2$.

Si ottiene mescolando le due soluzioni di cloruro di tetretilammonio e di bicloruro di mercurio. Precipita in pagliuole bianche, facilmente solubili, e meglio a caldo, nell'acqua e nell'acido cloridrico.

Un altro cloromercurato fu ottenuto da Sonnenschein decomponendo coll'ossido di argento il composto $C^{32}H^{75}Az^3I^{18}Hg^8$, di cui si dirà più innanzi, neutralizzando il liquido coll'acido cloridrico, ed evaporando.

Ha per formola: $2[Az(C^2H^5)^4Cl].HgCl^2$.

Cloroplatinato, $2[Az(C^2H^5)^4Cl].PtCl^4$. — È un precipitato cristallino, di colore aranciato, che si forma dalla mescolanza dei due cloruri in soluzione. È solubile nell'acqua, pochissimo nell'alcole, nulla nell'etere. Dalla soluzione acquosa cristallizza in begli ottaedri.

Cloroaurato, $Az(C^2H^5)^4Cl,AuCl^3$. — Si produce come il precedente: ed è una polvere lievemente cristallina, di un giallo cedrino, pochissimo solubile nell'acqua fredda e nell'acido cloridrico, meglio solubile nell'acqua bollente, d'onde cristallizza.

Protoioduro di tetretilammonio, $Az(C^2H^5)^4I$. — L'ioduro di etile perfettamente secco aggiunto all'etilammina seccata sull'idrato di potassio reagisce con isviluppo di calore, mentre il liquido s'intorbida alquanto. La reazione procede lenta, ed occorrono più giorni acciò sia compita e si abbia una massa solida e cristallina. A 100° invece si effettua in uno o due minuti; il liquido rimane per qualche tempo in uno stato di ebollizione vivace, poi nel raffreddare si solidifica in cristalli duri ed ammassicciati, di un bianco niveo o gialliccio, secondo che eccedeva o la trietilammina o l'ioduro di etile. Meglio è operare entro cannelli chiusi.

Si fa disciogliere il prodotto nell'acqua fredda e si pone ad evaporare spontaneamente. L'ioduro di tetretilammonio si depone in grossi cristalli ben definiti, che si possono separare meccanicamente da cristallini minori e rossicci di un ioduro iodurato che s'ingenera per l'azione dell'aria, il quale siccome si formerebbe in copia maggiore operando a caldo, perciò si usa nella purificazione del prodotto l'acqua fredda.

È in grossi cristalli anidri che non perdono di peso stando esposti nel vuoto; solubilissimi nell'acqua,

Digitized by Google

solubili nell'alcole, insolubili nell'etere. Allorquando vuolsi avere cristallizzato fa d'uopo che si usi l'acqua bollente, poichè in tal caso pel concorso dell'ossigeno atmosferico s'ingenera una combinazione cristallina che lo rende impuro.

È insolubile nei liquidi alcalini, di modo che quando si aggiunga potassa alla soluzione acquosa di esso, si rappiglia immediatamente in massa cristallina. Ciò spiega come l'idrato di tetretilammonio decomponga l'ioduro potassico, rendendo libera la potassa. Sottoponendolo all'azione di calore elevato, si fonde e si dissocia in ioduro di etile e trietilammina che distillano separatamente, e che si ricombinano nel collettore.

Trattandolo con etilato di sodio, in cannello chiuso, a 140°, per più giorni, succede scomposizione, onde rompendo il cannello si svolge un gas carbonato combustibile, e il liquido ha odore di alcole e reazione alcalina.

Si formano anche ioduro di sodio, un poco di carbonato di soda, de' cristalli quadrangolari misti di pagliuole, solubili parzialmente nell'etere e trietilammina (Mohs). In definitiva la reazione si compie a norma della equazione:

$$Az(C^2H^5)^4I + C^2H^5NaO = Az(C^2H^5)^3 + C^2H^4 + C^2H^6O + NaI.$$

Triioduro di tetretilammonio, $Az(C^2H^5)I,I^2$. — Fu preparato da Weltzein lasciando a sè, per alcuni mesi, una mescolanza di ammoniaca alcolica e d'ioduro di etile; ma si ottiene più rapidamente scaldando iodio col prodotto della reazione tra l'ammonio e l'ioduro di etile.

Il triioduro di tetretilammonio si separa nel primo modo di preparazione in grossi cristalli prismatici, splendenti e di colore rosso bruno; nel secondo in cristalli aghiformi. È poco solubile nell'alcole freddo, solubilissimo nel bollente, solubile pure nelle soluzioni degl'ioduri d'ammonio e di potassio, e degl'iodidrati delle etilammine, d'onde si depone in grossi cristalli di un nero azzurrognolo, bruno-rossigni per trasmissione e di azzurro cupo per riflessione. Hardinger ne determinò la forma cristallina. Sono prismi quadratici, piatti a seconda della base $f^{1/2}f^{1/2}$ (sommità) $=121°,46'$.

Bollito con potassa acquosa si decompone parzialmente, svolgendo una base etilata che forse è la trietilammina, e formando ioduro e iodato di potassio, iodoformio e fors'anco etilene.

Pentaioduro, $Az(C^2H^5)^4I,I^4$. — Si prepara aggiungendo dell'iodio con una soluzione calda d'ioduro di tetraetilammonio. Cristallizza in aghetti di splendore metallico, che sono decomposti bollendo con acqua.

In soluzione alcolica bollente disciolgono una nuova quantità d'iodio, con che danno nascimento ad altro composto più iodurato, il quale, stando al Weltzein, sembra corrispondere alla formola $Az(C^2H^5)^4I,I^9$.

Cloroioduro, $2[Az(C^2H^5)^4]Cl$. — Cristalli cubici che Tilden ottenne scaldando lievemente del cloruro d'iodio con una soluzione acida di cloruro di tetraetilammonio.

Iodomercurati di tetraetilammonio. — Se ne conoscono parecchi.

Uno di essi, $2[Az(C^2H^5)^4I],5HgI^2$, fu preparato da Hoffmann facendo bollire del biioduro di mercurio in una soluzione d'ioduro di tetraetilammonio. L'ioduro di mercurio perde il suo color rosso e si converte in un composto giallo, che liquefatto si raccoglie al fondo del recipiente in uno strato pellucido, e che nel raffreddare si rappiglia in massa fragile, di struttura cristallina, dall'iodomercurato. Si può ottenere ancora aggiungendo bicloruro di mercurio in grande eccedenza all'ioduro del tetraetilammonio. Se ne ha un misto d'iodomercurato e di cloromercurato, il secondo de' quali si toglie col mezzo dell'acqua bollente.

Müller ottenne un secondo iodomercurato

$$2[Az(C^2H^5)^4I],3HgI^2.$$

Si forma tra l'ioduro d'etile e la trimercurammina.

Risse, facendo agire il mercurio metallico sul trioduro di tetraetilammonio, riuscì ad un terzo iodomercurato $2[Az(C^2H^5)^4I],HgI^2$.

Sonnenschein descrisse un composto di biioduro di mercurio, d'ioduro di tetraetilammonio e d'ioduro di mercurio-tetraetilammonio, corrispondente alla formola

$$C^{32}H^{78}Az^4I^{18}Hg^8 = 2[Az(C^2H^5)^4I],\ [AzC^8H^{19}I]^2Hg,7HgI^2.$$

L'ottenne scaldando per più giorni in bagno maria dell'idruro d'etile con cloruro di mercurammonio AzH^2HgCl tritato e polverizzato con acqua. Il nuovo composto si depone in cristalli di color giallo, che si purificano mediante lavacri di alcole assoluto. Sono insolubili nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, fusibili a 150° e decomponibili dalla luce. Il cloro ed il bromo ne spostano l'iodio, producendo dei corpi cristallizzati e somiglianti nell'aspetto alla naftalina. Trattati coll'ossido d'argento, forniscono una soluzione alcalina che contiene dell'idrato di tetraetilammonio, coll'eccedenza dell'argento che si precipita valendosi dell'acido solfidrico. Se non si fa agire l'acido solfidrico, ma si neutralizza il liquido alcalino coll'acido cloridrico, se ne ha un cloromercurato di tetraetilammonio, avente la formola

$$2[Az(C^2H^5)^4Cl],HgCl^2.$$

Carbonato di tetraetilammonio. — Sale cristallizzabile e solubilissimo.

Digitized by Google

Clorato. — Sale instabile, che si decompone nell'atto in cui si forma, con isviluppo di cloro libero. Scaldandolo scoppia con violenza.

Nitrato. — Aghetti deliquescentissimi.

Solfato. — Sale cristallizzabile e deliquescente.

Fosfato. — Si ottiene scaldando una soluzione di ioduro di tetraetilammonio con fosfato di argento in eccedenza. È cristallizzabile, deliquescente e di forte reazione alcalina.

Pirofosfato. — Si prepara col pirofosfato d'argento; cristallizzabile e deliquescente.

Arseniato. — L'acido arsenico idratato si scioglie nell'idrato di tetraetilammonio con isviluppo di calore; per l'evaporazione si ha in massa cerosa, bianca ed opaca; dalle acque madri è meglio cristallizzato. Stabile, deliquescente, fusibile a 45°, e comincia a decomporsi a 100°. Scaldato in corrente d'aria, si sublima per intero. Ha reazione neutra.

Antimoniato. — Si forma coll'acido antimonico precipitato di fresco e l'ossido di tetraetilammonio. Deliquescentissimo, cristallizzabile e di reazione alcalina. Non piglia nascimento tra l'antimoniato di argento e l'ioduro di tetraetilammonio.

Cromato neutro. — Si ha col cromato d'argento e l'ioduro di tetraetilammonio. Cristallizza difficilissimamente. È solubile nell'acqua e nell'alcole, insolubile nell'etere.

Cromato acido. — Si forma o direttamente, od aggiungendo acido solforico al cromato neutro, e cristallizza in prismi dalla soluzione acquosa. Lasciato a sè, inverdisce e svolge odore acetico; distillandolo si decompone con iscoppio.

Permanganato. — Si può ottenere coll'idrato di tetraetilammonio e l'acido libero o coll'ioduro e il permanganato di argento. Si decompone quasi immediatamente con isviluppo di gas e formazione di iodoformio e ioduro di etile.

Stannato. — Si ha coll'acido stannico preparato di recente ed in eccesso e l'idrato di tetraetilammonio. Si lascia in quiete la soluzione per più settimane, finchè chiarisca. Cristallizza in ottaedri di base quadrata rifrangentissimi. Quando è formato non si scioglie nell'acqua e nell'alcole, ed è lentamente decomposto dagli acidi, che gli sottraggono una parte della base.

Tunstato. — Si prepara come lo stannato. Se ne evapora la soluzione sotto campana con acido solforico, e se ne ha un sale bianco e cristallino alquanto deliquescente.

Molibdato. — Sale bianco, cristallino, deliquescente, solubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole e di reazione acida. Diventa azzurro per riduzione dell'acido molibdico.

APPENDICE ALLE ETILAMMINE.

Descriveremo in questo luogo tre azoturi che contengono dell'etile e che si attengono più e meno direttamente alle etilammine.

Trietilosacetiletilammonio.

$$C^{10}H^{22}O^2Az = Az\begin{cases}(C^2H^5)^3\\(C^2H^3O^2.C^2H^5)'.\end{cases}$$

Non si conosce che in istato di cloruro e fu ottenuto da Hoffmann scaldando per più ore a 100° un miscuglio di trietilammina e di etere cloracetico. Se ne ha il cloruro di un ammonio contenente, in cambio di tre atomi d'idrogeno, tre molecole di C^2H^5, e in posto del quarto atomo d'idrogeno, un gruppo monatomico $C^2H^3O^2.C^2H^5$ derivante dall'unione degli elementi dell'etere cloracetico, meno il cloro. Nel tempo stesso si forma del cloruro di tetraetilammonio. Per separare i due cloruri si trattano con cloruro platinico; ne nascono due cloroplatinati, dei quali quello di tetraetilammonio è solubilissimo, mentre l'altro è poco solubile. Da questo cloroplatinato sottoposto all'azione dell'idrogeno solforato si ha in istato di purezza il cloruro della nuova base.

Dà origine eziandio ad un *cloroaurato*, che cristallizza in aghetti fusibili a 100°.

Trietilosacetilammonio,

$$C^8H^{19}AzO^2 = Az\begin{cases}(C^2H^5)^3\\C^2H^3O^2\\OH.\end{cases}$$

Si ottiene trattando il cloruro del composto precedente con ossido d'argento. Ne pigliano nascimento cloruro d'argento, alcole e una sostanza cristallizzata, che è l'idrato di trietilosacetilammonio. Combinandosi cogli acidi, forma dei sali ben cristallizzati.

Ioduro, $Az(C^2H^5)^3(C^2H^3O^2)I, C^8H^{17}AzO^2$. — È in cristalli solubilissimi nell'acqua.

Hoffmann suppose che il corpo $C^8H^{17}AzO^2$, che si trova combinato coll'ioduro, derivi dall'idrato di trietilosacetilammonio, da cui rimangono separati gli elementi dell'acqua. Sarebbe adunque glicocolla trietilica: $Az\begin{cases}(C^2H^5)^3\\(C^2H^3O^2).\end{cases}$

Cloroplatinato, $2[Az(C^2H^5)^3(C^2H^3O^2)Cl], PtCl^4$. — Cristallizza in magnifici prismi romboidali.

Cloroaurato. — È in aghetti solubili discretamente nell'acqua bollente.

Nitrato. — È in begli aghetti.

Trietilcarbotriammina,

$$C^7H^{17}Az^3 = Az^3, C^{iv}(C^2H^5)^3H^2.$$

Fu ottenuta da Hoffmann in istato d'idrato

$$C^7H^{17}Az^3.H^2O$$

scaldando l'etilato di sodio col cianurato di etile. L'etilato di sodio si scompone in etilene C^2H^4 ed in idrato metallico $HNaO$, il quale in istato nascente agisce sull'etere cianurico conforme all'equazione:

$$\underbrace{C^9H^{15}Az^3O^3}_{\text{cianuro di etile}} + 4NaHO = 2CNa^2O^3 + \underbrace{C^7H^{19}Az^3O}_{\text{idrato di trietilcarbotriammina.}}$$

Digitized by Google

Talvolta si formò tra l'etere cianico e il detto etilato di sodio.

L'idrato di trietilcarbotriammina è una sostanza d'indole basica, di consistenza oleosa, che neutralizza gli acidi e forma dei sali definiti.

L'*ioduro* forma de' splendidi cristalli.

Il *doppio cloruro aurico* $C^9H^{17}Az^3,HCl,AuCl^3$ e il *doppio cloruro platinico* $(C^9H^{17}Az^3,HCl)^2,PtCl^4$ furono analizzati.

L'idrato suddetto per distillazione è sdoppiato in etilammina e dietilcarbammide, onde può considerarsi come *trietil-carbonile-triammina*, giusta l'equazione:

$$C^9H^{19}Az^3O = \underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}(CO)''\\(C^2H^5)^3\\H^3\end{matrix}\right.}_{\text{idrato di trietilcarbotriammina}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina}} + \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{dietilcarbammide.}}$$

La trietilcarbotriammina è uno dei termini della serie seguente:

$$\underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}C^{IV}\\H^5\end{matrix}\right.}_{\substack{\text{carbotriammina}\\\text{o guanidina}}} \quad \underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}C^{IV}\\CH^3\\H^4\end{matrix}\right.}_{\substack{\text{metilcarbotriamm.}\\\text{o metilurammina}}} \quad \underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}C^{IV}\\C^6H^5\\H^4\end{matrix}\right.}_{\substack{\text{carbofeniltriamm.}\\\text{o melanilina}}} \quad \underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}C^{IV}\\(C^6H^5)^3\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{carbofeniltriamm.}} \quad \underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}C^{IV}\\(C^2H^5)^3\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{carbotrietiltriammina.}}$$

L'infamigliare la trietilcarbotriammina colla guanidina è dedotto dall'analogia onde i due corpi si decompongono in prodotti analoghi. Mentre l'idrato di trietilcarbotriammina fornisce per distillazione la etilammina e la dietilurea, similmente la guanidina in certe date circostanze dà origine ad ammoniaca e ad urea:

$$\underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}C^{IV}\\(C^2H^5)^3\\H^2\end{matrix}\right.,H^2O}_{\substack{\text{idrato di trietilcarbo-}\\\text{triammina}}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{etilammina}} + \underbrace{CO\left\{\begin{matrix}AzHC^2H^5\\AzHC^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{dietilurea.}}$$

$$\underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}C^{IV}\\H^5\end{matrix}\right.}_{\text{guanidina}} + H^2O = \underbrace{AzH^3}_{\text{ammoniaca}} + \underbrace{COAz^2H^4}_{\text{urea.}}$$

ETILIDENE, C^2H^4 (*chim. gen.*). — Gruppo diatomico, isomero coll'etilene, e ch'ebbe quel nome dal Lieben, il quale lo ammise esistente nell'aldeide, di cui essa sarebbe l'ossido.

L'isomeria tra l'etilidene e l'etilene è spiegata dalle formole:

$$\underbrace{\begin{matrix}CH\\|\\CH^3\end{matrix}}_{\text{etilidene}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}}_{\text{etilene.}}$$

Nell'acido lattico sintetico, uguale a quello che si ottiene dalla fermentazione lattica, e preparato coll'aldeide e l'acido cianidrico, sussisterebbe il gruppo etilidenico; mentre nell'altro, che si prepara colla cianidrina dal glicole (acido sarcolattico), si avrebbe il gruppo etilenico.

I composti etilidenici vanno di pari passo cogli etilenici, come dal parallelo dei seguenti:

Etilidenici.	*Etilenici.*
C^2H^4O	C^2H^4O
aldeide	ossido di etilene
$C^2H^4Cl^2$	$C^2H^4Cl^2$
cloruro di etilidene	cloruro di etilene
$C^6H^{14}O^2$	$C^2H^4,(C^2H^5O)^2$
acetale	dietilato di etilene
$(C^2H^4O,C^4H^6O^3)$	$C^2H^4,(C^2H^3O^2)^2$
aldeide con anidride acetica	diacetato di etilene, ecc.

Tollens, nell'intendimento di conseguire libero l'etilidene, fece agire il cloruro d'etile clorato C^2H^4Cl,Cl (identico col cloruro d'etilidene $C^2H^4Cl^2$) con sodio metallico entro cannelli chiusi a lampada a temperatura di 180 a 200°; se non che null'altro ottenne che un misto di acetilene, di etilene, di cloruro di vinile, d'idruro d'etile e fors'anche d'idrogeno. Similmente collo zinco ed il cloruro di etilidene, a 200°, si formò una posatura carbonosa, con isviluppo di gas acido cloridrico in abbondanza.

Ossido di etilidene, C^2H^4O. — È l'aldeide di cui fu trattato nel primo volume di quest'Opera a pag. 571.

Bromuro di etilidene, $C^2H^4Br^2 = \left\{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHBr^2\end{matrix}\right.$. — Fu scoperto da Wurtz e Frapolli, i quali l'ottennero facendo giungere vapori d'aldeide nel pentabromuro di fosforo entro recipiente raffreddato. La reazione succede conforme all'equazione

$$C^2H^4O + PhBr^5 = C^2H^4Br^2 + PhBr^3O,$$

cioè ingenerando bromuro di etilidene ed ossibro-

Digitized by Google

muro di fosforo. I quali due prodotti non si possono separare per via di distillazione, onde si trae partito dalla diversa reazione coll'acqua, aggiungendo al miscuglio dei pezzetti di ghiaccio che si rinnovano di mano in mano che i precedenti sono liquefatti. Nell'acqua si scioglie decomponendosi l'ossibromuro di fosforo, e ne rimane un liquido giallo e denso che non è sciolto nell'acqua, e da cui dev'essere subito separato, perchè si decomporrebbe non appena la temperatura s'inalzasse.

Il bromuro d'etilidene preparato come si disse non è puro; contiene ancora dell'ossibromuro di fosforo ed un composto più ricco di carbonio. Aggiunto a piccole quantità per volta all'etilato di sodio, entro pallone raffreddato a — 12°, dà origine ad una tenue quantità di acetale.

Cloruro di etilidene, $C^2H^4Cl^2 = \left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}\right.$. — Fu scoperto da Wurtz e studiato dal medesimo e da Frapolli, e per ottenerlo si conduce dell'aldeide in vapore sul percloruro di fosforo raffreddato, osservando le proporzioni di 21 parte d'aldeide per 100 di percloruro. Allorquando tutta l'aldeide ha reagito, si lascia il prodotto a sè per qualche ora, indi si distilla, raccogliendo ciò che passa prima di 100° e lavandolo con acqua. Si digerisce col cloruro di calcio per disidratarlo, indi si rettifica.

È un liquido oleoso, trasparente, incoloro, somigliante al cloroformio nell'odore e nel sapore. La sua densità fu trovata uguale a 1,189 a 4°,3 (Geuther). Bolle a 58° (Wurtz e Frapolli) od a 60° (Geuther). Scaldato coll'acetato di potassa in bagno maria, fornisce dell'etilene clorato; scaldato in recipiente chiuso a 100° con una tenue quantità di etilato di sodio, ingenera etilene clorato ed una proporzione tenuissima di acetale.

Differisce dal cloruro di etilene, con cui è isomero sì pel punto di bollitura (il cloruro d'etilene bolle a 86°), sì perchè, trattati ambedue colla potassa alcolica, quello di etilidene non è intaccato a freddo e con difficoltà a caldo, mentre quello di etilene è decomposto con facilità, dando nascimento a cloruro di potassio ed a C^2H^3Cl.

Beilstein dimostrò che il cloruro d'etilidene ed il cloruro d'etile clorato sono identici; il secondo dei quali ha un peso specifico = 1,74 a 17° e il punto di bollitura a 64°.

La differenza isomerica tra il cloruro di etilidene e quello d'etilene apparisce dalle formole seguenti:

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}}_{\text{cloruro di etilidene}} \qquad \underbrace{\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}}_{\text{cloruro di etilene.}}$$

Maxwell-Simpson trasformò il cloruro di etilidene in cianuro, sperando che per l'azione della potassa avrebbe ottenuto un acido isomero dell'acido succinico; in effetto il prodotto conseguito fu identico coll'acido succinico del glicole e conteneva perciò il gruppo etilidene.

Ossicloruro di etilidene,

$$C^4H^8Cl^2O = \left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}\right. + \left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO. \end{array}\right.$$

Lieben ottenne questo composto saturando col gas acido cloridrico secco l'aldeide contenuta in recipiente circondato da una mescolanza frigorifera. Il liquido cresce di volume e si disgiunge in due strati scoloriti, i quali devono essere separati immediatamente, perchè reagirebbero l'uno sull'altro. Lo strato inferiore è di acido cloridrico acquoso; il superiore è di ossicloruro di etilidene, il quale dev' essere purificato mediante replicate rettificazioni sul cloruro di calcio.

È un liquido trasparente e scolorito, del peso specifico di 1,1376 a 12°, col punto di bollitura tra 116 e 117°. Ha odore misto di aldeide e di acido cloridrico. La densità del suo vapore fu trovata = 5,00 presa a 173°; il calcolo per due volumi avrebbe dato 4,95.

Dall'acqua fredda non è decomposto; dalla calda è sdoppiato in aldeide ed acido cloridrico. Col pentacloruro di fosforo non reagisce a temperatura ordinaria, ma scaldando in cannello chiuso a 100° succede una soluzione compiuta del composto, con formazione di un prodotto che non può essere separato dall'ossicloruro di fosforo formatosi.

Geuther e Cartwell dall'azione dell'aldeide coll'acido cloridrico ottennero, oltre all'ossicloruro di etilidene, un altro corpo avente la composizione $C^6H^{12}Cl^2O^3$, il quale può essere considerato come una triplice molecola di aldeide $C^6H^{12}O^3$, in cui un atomo di ossigeno è surrogato da due atomi di cloro.

Solfuro di etilidene, $C^2H^4S = \left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CS \\ | \\ H \end{array}\right.$. — Fu detto anche idruro di solfacetile, e fu studiato da Crafts. Si consegue indirizzando una corrente di gas solfidrico entro una mescolanza d'acqua e d'aldeide. Durante la reazione va deponendosi un olio denso e limpido, che è una combinazione di acido solfidrico e di solfuro di etilidene $(C^2H^4S)^6,H^2S$, che si decanta e si secca nel vuoto. Si tratta con qualche goccia d'acido cloridrico o di acido solforico, che ne svolge l'idrogeno solforato e si rappiglia in massa cristallina di solfuro d'etilidene. Può bastare anche la semplice esposizione all'aria perchè l'acido solfidrico si separi e svanisca.

Il solfuro d'etilidene cristallizza in aghetti splen-

Digitized by Google

didi e bianchi, che sono prismi ortorombici non terminati $m\,n = 95°$ e di clivatura p facile. Ha odore agliaceo sgradevole; scaldandolo comincia a sublimarsi a 45° in forma di fiocchi leggieri. Si combina col nitrato d'argento, dando origine al composto $3C^2H^4S,2AzO^3Ag$.

Solfidrato di solfuro d'etilidene. — Ne abbiamo descritta la preparazione e datane la formola. È un olio denso e limpido, poco solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcole e nell'etere, della densità di 1,134. Bolle a 180° decomponendosi, e lascia una massa untuosa di solfuro di etilidene. In vaso aperto ed a temperatura ordinaria vaporizza rapidamente spandendo odore d'aglio fortissimo e persistente.

Cloroetilina dell'etilidene,

$$C^4H^9ClO = (C^2H^4)'' \begin{cases} O,C^2H^5 \\ Cl. \end{cases}$$

Si fa passare una corrente di gas cloridrico fino a saturazione in una mescolanza di 1 volume di aldeide con 2 volumi di alcole assoluto, circondata da un miscuglio frigorifero. Si formano due strati, l'inferiore dei quali è di acido cloridrico acquoso, e il superiore è una soluzione eterea di cloretilina di etilidene.

Liquido che bolle fra 95 e 100°, e che trattato coll'etilato di sodio dà origine a cloruro di sodio e ad acetale.

Ossido di etilene etilidene,

$$C^4H^8O^2 = \begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ (C^2H^4)'' \end{matrix} \Big\} O^2.$$

Si ottiene scaldando per otto giorni l'aldeide con un eccesso di glicole. Si raccoglie per distillazione un liquido che bolle a 82° e che risulta dalla combinazione dell'aldeide coll'ossido di etilene.

Diacetato di etilidene, $C^2H^4 \begin{cases} O,C^2H^3O \\ O,C^2H^3O \end{cases}$. — Si scalda a 180° in cannelli chiusi a lampada dell'anidride acetica coll'aldeide; ne succede la combinazione per cui si forma il detto composto, che bolle a 178° e che gli alcali risolvono in aldeide ed in acido acetico.

Acetocloridrina di etilidene, $C^2H^4 \begin{cases} O,C^2H^3O \\ Cl \end{cases}$. — Simpson conseguì questa combinazione scaldando a 100° in cannelli chiusi una mescolanza di cloruro di acetile e di aldeide. Si forma un liquido che bolle da 120 a 124°, che è decomposto dall'acqua in acido cloridrico ed in acido acetico, e che Wurtz aveva già riscontrato tra i prodotti dell'azione del cloro sull'aldeide.

ETILIDENICHE BASI (*chim. gen.*). — Ugo Schiff, facendo agire le diverse aldeidi sull'anilina a temperatura ordinaria, ebbe sviluppo di calore con eliminazione di acqua. Si formarono due serie di composti azotati derivanti da due molecole di ammoniaca, che chiamò basi etilideniche e che ne presuppongono altre analoghe. Nella prima serie 2 atomi d'idrogeno del doppio gruppo ammoniacale sono sostituiti dal gruppo etilidenico, e nella seconda 4 atomi di idrogeno sono sostituiti da due gruppi etilidenici. Le equazioni seguenti esprimono il modo di loro generazione:

$$Az^2 \begin{cases} (C^6H^5)^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{cases} + C^2H^4O = Az^2 \begin{cases} (C^6H^5)^2 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{cases} + H^2O$$

$$Az^2 \begin{cases} (C^6H^5)^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{cases} + 2C^2H^4O = Az^2 \begin{cases} (C^6H^5)^2 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{cases} + 2H^2O.$$

ETIONICA ANIDRIDE (*chim. gen.*). — Fu studiata da Regnault e indi da Magnus e porta anche il nome di *solfato di carbile*. La sua formola è:

$$(C^2H^4)2SO^3 = [SO^2 - O - C^2H^4 - SO^2 - O].$$

Per ottenerla si fa giungere del gas olefico C^2H^4 insieme con vapori di anidride solforica entro cannello piegato ad U: la temperatura s'inalza in modo considerevole, mentre si depongono cristalli di anidride etionica.

Si può eziandio preparare facendo assorbire anidride solforica dall'alcole assoluto; il liquido che si forma, dopo un certo tempo, produce cristalli bianchi setacei, che talvolta hanno forma ben distinta. Per riuscire nell'intento, Magnus indicò di procedere come segue: si distilla dell'acido solforico di Nordhausen e si condensano i vapori dell'anidride solforica in un recipiente raffreddato col ghiaccio. Si tura il recipiente con turacciolo di vetro, dopo avervi introdotto un cannellino contenente dell'alcole assoluto.

È rarissimo che si formino immediatamente i detti cristalli, per cui conviene trasportare il cannellino in un secondo recipiente con anidride solforica, e talvolta in un terzo, nel modo anzidetto. I cristalli sono prodotti senza svolgimento di anidride solforosa. Se ne trova pure nel recipiente, ma sono misti con anidride solforica, dalla quale non è agevole separarli. Si fanno cadere sopra un mattone lievemente scaldato e si trasportano sotto campana, nel vuoto e con acido solforico concentrato, lasciandoveli per più giorni, finchè non fumeggino più esponendoli all'aria.

Non si potrebbero conseguire cristalli di acido etionico coll'etere ed anidride solforica, dacchè nella reazione s'ingenera sempre del solfato di etile.

I cristalli di anidride etionica sono fusibili a 80°; esponendoli all'aria vanno in deliquescenza. Sono solubili nell'acqua e nell'alcole comune, convertendosi nel tempo stesso in acido etionico per la fissazione di una molecola d'acqua. Di fatto:

$$(C^2H^4)2SO^3 + H^2O = C^2H^6S^2O^7.$$

Per ispiegare la genesi dell'acido etionico col gas

Digitized by Google

olefico, si può considerare l'anidride solforica in parecchi dei suoi composti come un radicale diatomico: ad esempio, nel composto $(AzOCl)''SO^3$ od $H.ClSO^3$. Ciò presupposto, l'anidride solforica potrebbesi indicare per la sua costituzione colla formola $[SO^2—O]''$ e pertanto intendere come si possa combinare coll'etilene per ingenerare l'anidride etionica $[SO^2—O—C^2H^4—O—SO^2]''$.

Quando l'anidride etionica, nello sciogliere nell'acqua, reagisce con troppa vivacità, onde ne avviene sviluppo notevole di calore, se ne ritrae coll'acido etionico anche dell'acido isetionico.

ETIONICA (ISO-) ANIDRIDE (*chim. gen.*). *Vedi* ETIONICO (ISO-) ACIDO.

ETIONICO ACIDO (*chim. gen.*). — Fu scoperto da Magnus primamente, indi studiato da Marchand e da altri chimici. La sua formola è

$$C^2H^6S^2O^7 = (C^2H^4)''\begin{cases}O—SO^3H\\SO^3H.\end{cases}$$

Si forma dall'anidride etionica quando si fanno sciogliere nell'acqua fredda o nell'alcole comune i cristalli di essa; ovvero per l'azione protratta dell'anidride solforica in esuberanza sull'etere anidro o sul solfato di etile, ingenerandosi contemporaneamente dell'acido etilesolforico e dell'anidride etionica: dapprima si forma del solfato etilico neutro, su cui l'anidride solforica fornisce i prodotti mentovati, conforme all'equazione:

$$\underbrace{2[SO^4(C^2H^5)^2]}_{\text{solfato di etile}} + 5SO^3 = \underbrace{C^2H^4S^2O^6}_{\text{ac. etilsolforico}} + \underbrace{C^2H^6S^2O^7}_{\text{ac. etionico}} + \underbrace{2C^2H^4S^2O^6}_{\text{anidride etionica.}}$$

Liebig diede il nome di acido metaetionico al misto dei tre composti quando sono stati disciolti nell'acqua, credendo che contenessero un solo acido, isomero coll'acido etionico, ma Wetherill dimostrò posteriormente che la soluzione acquosa dapprima contiene gli acidi etionico ed etilsolforico, indi l'acido isetionico, quando l'azione dell'acqua fu protratta per un tempo più lungo.

Per prepararlo si può sciogliere l'anidride etionica cristallizzata nell'acqua pura, ovvero aggiungendo acqua fredda in eccedenza all'alcole assoluto od all'etere saturati in precedenza coll'anidride solforica, e sopraversandovi soluzione acquosa d'idrato di bario o neutralizzando col carbonato di barita. Si feltra, si decompone l'etionato baritico con acido solforico diluito in proporzione conveniente.

Si può anche preparare il sale baritico con anidride etionica, cui si aggiunge alcole assoluto, diluire con acqua, neutralizzare con carbonato di barita, feltrare, svaporare a 100° finchè incomincia a manifestarsi precipitato, e poi decomponendo l'etionato baritico con acido solforico diluito.

La soluzione di acido etionico non può essere concentrata neppure nel vuoto senza che ne avvenga decomposizione, poichè esso si converte in acido solforico ed in acido isetionico; ciò pure succede scaldandola a 100° e più rapidamente:

$$\underbrace{C^2H^6S^2O^7}_{\text{ac. etionico}} + H^2O = SO^4H^2 + \underbrace{C^2H^6SO^4}_{\text{ac. isetionico.}}$$

Etionati. — L'acido etionico è bibasico, onde gli etionati neutri paiono corrispondere alla formola

$$C^2H^4Me^2S^2O^7.$$

Per la massima parte sono solubili nell'acqua, e le loro soluzioni acquose sono precipitabili dall'alcole. Si decompongono per distillazione secca, svolgono parecchi prodotti empireumatici, con acido solforico libero, lasciando un residuo carbonoso con solfo.

Etionato di ammoniaca. — Cristallizza facilissimamente.

Etionato di potassa, $C^2H^4K^2S^2O^7+{}^1/_2H^2O$. — Si prepara per doppia decomposizione tra l'etionato di barita ed il solfato di potassa. Si feltra. Cristallizza facilmente e nulla perde nel vuoto secco, nè perde acqua scaldandolo, se non si portasse il calore al punto che incominci a decomporsi. Quando s'inalza forte la temperatura, si gonfia, sobbolle ed annerisce; scaldato in campanella chiusa, fornisce un sublimato di solfo. Calcinato coll'idrato di potassio, ingenera solfato e solfito potassico, in proporzioni diverse, a norma delle condizioni onde si opera.

Etionato di soda, $C^2H^4Na^2S^2O^7+H^2O$. — Si prepara col solfato di soda e l'etionato di barita. Cristallizza con agevolezza ed i cristalli nulla perdono nel vuoto ed anche a temperatura di 150°. L'acqua combinata che contengono non si svolge se non quando cominciano ad alterarsi.

Etionato di barita, $C^2H^4Ba''S^2O^7+{}^1/_2H^2O$. — Si prepara prendendo l'anidride etionica, sciogliendola dapprima nell'alcole assoluto, aggiungendo acqua fredda e curando che la mescolanza non si scaldi, e saturando poscia col carbonato di barita. Si può anche saturare col detto carbonato l'acido grezzo, quale risulta dalla reazione tra l'anidride solforica e l'etere. Si feltra, si concentra la soluzione a temperatura inferiore ai 100°, finchè incominci a manifestarsi del precipitato. Si aggiunge dell'alcole assoluto in quantità bastevole perchè il liquido acquisti la densità di 0,90, con che precipita tutto l'altro etionato di barita; si raccoglie il precipitato e si lava con alcole debole; si ridiscioglie nell'acqua e si riprecipita con alcole assoluto. Così preparato, e per quanto siasi proceduto diligentemente, non si

Digitized by Google

riesce ad averlo perfettamente scevro d'isetionato di barita.

Seccato nel vuoto, perde l'acqua di cristallizzazione; scaldato a 100, incomincia a decomporsi, e spingendo il calore, svolge acido solforico, una sostanza speciale di odore empireumatico, e lascia un residuo nero contenente solfato e solfuro di bario. Calcinato in campanella di vetro, fornisce un sublimato di solfo libero.

Si scioglie in circa 10 parti di acqua a 20°, e la soluzione concentrata facendola bollire si decompone; diluendola, la decomposizione non avviene. L'alcole ne precipita la soluzione acquosa.

Etionato di calce. — Non è cristallizzabile.

Etionato di rame. — Cristallizzabile con difficoltà.

Etionato di piombo. — Non è cristallizzabile.

ETIONICO (ISO-)ACIDO, $C^2H^6SO^4$ (*chim. gen.*). — Fu scoperto da Magnus e studiato posteriormente da molti altri chimici. È isomero coll'acido etilosolforico, e piglia nascimento da parecchie reazioni, le quali verremo annoverando.

Si produce nell'ebollizione dell'acido etionico sciolto nell'acqua; questo si sdoppia in acido solforico ed in acido isetionico.

Si forma nella reazione dell'anidride solforica o dell'acido solforico sull'alcole o sull'etere, e si riscontra nei residui della preparazione dell'etere.

È ingenerato dall'acido nitroso sulla *taurina*

$$C^2H^7A_2SO^3,$$

la quale può essere considerata come ammide dell'acido isoetionico. Una soluzione di taurina nell'acido nitrico diluito, trattata col nitrato di potassio, si converte in isetionato di potassa (Gibbs).

Piglia nascimento tra l'acido nitrico diluito scaldato in bagno maria con monosolfidrato etilenico; la reazione è rapida e se ne ha acido isoetionico con tracce di acido solforico e di acido ossalico (Carius).

È prodotto da una mescolanza di etilosolfato di bario col suo peso di anidride solforica, ed è un modo utile di preparazione (Meves).

La monocloridrina del glicole scaldata a 180° con una soluzione di solfito di potassio dà origine ad isetionato di potassio (Collmann).

L'ossido di etilene scaldato a 100° col bisolfito di sodio produce isetionato di sodio (Erlenmeyer e Darmonstavter).

Preparazione dell'acido isetionico. — Si dirigono a poco a poco vapori di anidride solforica nell'alcole assoluto e si tiene circondato da un miscuglio refrigerante di sale marino e di ghiaccio; se ne ha un liquido giallognolo ed oleoso, a cui si aggiunge dell'acqua e che si fa bollire per qualche tempo, saturando in ultimo col carbonato di barita per formare solfato baritico insolubile ed isetionato che rimane disciolto. Si feltra, si concentra e si ottiene l'isetionato baritico per evaporazione, che poi si decompone con acido solforico diluito nella proporzione conveniente ed operando con precauzione. Si evapora il liquido feltrato, dapprima a blando calore e in ultimo nel vuoto in compagnia dell'acido solforico.

Si può ancora preparare coll'etilene e l'acido solforico fumante, o saturando l'etere con anidride solforica. In questo caso si aggiunge acqua che fa separare l'etere eccedente, si scalda fino a bollitura la soluzione acquosa, d'onde si svolge dell'etere e molto alcole, e in ultimo si ha nel liquido un misto di acido solforico e di acido isetionico che poi si separano col mezzo del carbonato di barita.

Meves consiglia di valersi dell'etilosolfato di bario mescolato col suo peso di anidride solforica. La mescolanza si scalda e annerisce svolgendo anidride solforosa; calmatasi la prima reazione, si scalda in bagno maria fino ad espellere l'eccedenza dell'anidride solforica ed il gas solforoso. Si ripiglia con acqua il prodotto, si scalda a bollitura per distruggere l'etilosolfato non intaccato, si satura col carbonato di barita, si feltra, si svapora in bagno maria e se ne ottiene una massa salina di isetionato di barita insolubile nell'alcole. È un processo che, a detta dell'autore, torna più vantaggioso degli altri descritti.

L'acido isetionico libero, dopo che fu evaporato nel vuoto, rimane coll'aspetto di un liquido vischioso, che decompone gli acetati e il cloruro di sodio. Può essere scaldato fino a 150° senza decomposizione, ma spingendo più in alto il calore succede annerimento.

L'acido isetionico, come dicemmo, ha per formola grezza $C^2H^6SO^4$. Carius nelle sue ricerche sul medesimo gli attribuì la formola $\left.\begin{matrix}SO\\C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$.

Meves lo scrisse secondo la formola

$$(C^2H^5O)'(SO^2)O,HO.$$

Strecker gli attribuì la formola $\begin{matrix}CH^2,OH\\CH^2,SO^2,OH.\end{matrix}$

Finalmente i due modi più comuni di rappresentarne la costituzione sono i seguenti:

$$\begin{matrix}CH^2-OH\\|\\CH^2-O-SO-OH\end{matrix} \quad \text{ovvero} \quad (SO^2)''\left\{\begin{matrix}C^2H^4,OH\\OH.\end{matrix}\right.$$

Isetionati. — L'acido isetionico è un acido potente ed è diatomico e monobasico. Satura le basi perfettamente, e gl'isetionati sono solubili e cristallizzabili. Sostengono una temperatura di 200° senza decomporsi. Fusi con potassa caustica svolgono idrogeno e lasciano un residuo di solfato, solfito, ossalato e carbonato di potassio. Berthelot osservò che l'idrogeno sviluppato nella detta reazione contiene dell'acetilene ed una tenue quantità di fenolo. Rap-

Digitized by Google

presentò inoltre la reazione principale coll'equazione seguente:

$$C^2H^5,SO^4K + KHO = C^2H^2 + 2H^2O + SO^3K^2.$$

Isetionato d'ammonio, $C^2H^5(AzH^4)SO^4$. — Cristallizza in ottaedri benissimo determinati che conservano la loro trasparenza nel vuoto, non diminuendo di peso a 120°, temperatura nella quale soggiacciono a fusione. Scaldandoli di più perdono una molecola d'acqua al dissotto di 200°, trasformandosi in taurina, ossia in ammide isetionica.

Isetionato di potassa, $C^2H^5KSO^4$. — Cristallizza in prismi romboidali, inalterabili all'aria, facilmente solubili nell'acqua e difficilmente nell'alcole. Può essere scaldato fino a 300° senza alterazione; si fonde tra 300 e 350°, e nel raffreddare si rappiglia in una massa fibrosa di aspetto porcellanico. Cristallizza facilmente dalla soluzione nell'alcole bollente. Distillato con pentacloruro di fosforo, si trasforma in $C^2H^4SO^2Cl^2$, che poi, scaldato in cannello chiuso con ammoniaca, ingenera taurina.

Isetionato di bario, $(C^2H^5SO^4)^2Ba$. — Si ottiene saturando col carbonato di barita la soluzione acquosa bollente del prodotto che si forma tra l'anidride solforica e l'alcole o l'etere. Dalla soluzione concentrata si ha il sale in tavole esagone e trasparenti, facilmente solubili nell'acqua e difficilmente nell'alcole. Non contengono acqua di cristallizzazione, possono essere scaldate a 300° senza che si decompongano. A 320° si fondono in liquido scolorito. A calore più forte anneriscono, si gonfiano notevolmente in modo da occupare più di cento volte il volume primitivo, svolgendo nel tempo stesso un liquido di odore acuto e speciale.

Isetionato di rame, $(C^2H^5SO^4)^2Cu+2H^2O$. — Cristallizza in prismi ortorombici di colore verde pallido. Scaldandolo fino a 140° perde 19,7 per 100 di acqua, e rimane scolorito.

Acido derivante dall'isetionato di potassa. — Fu scoperto da Meves, ha per formola $C^2H^6S^2O^7$, ed è isomero coll'acido etionico.

Quando si scioglie l'isetionato di potassio nell'acido solforico fumante succede sviluppo di calore; si fa poi digerire il miscuglio in bagno maria per due ore, si cola nell'acqua, si neutralizza col carbonato di barita, si feltra e si precipita il sale baritico solubile con carbonato di potassa. Si feltra di nuovo e si evapora, con che si depongono cristalli aghiformi uniti in fascetti e che seccati a 100° corrispondono alla formola $C^2H^4K^2S^2O^7$. È un sale solubile nell'acqua, insolubile nell'alcole, indecomponibile a 300°, e che incarbonisce a più forte calore.

L'acido reso libero con una quantità equivalente di acido solforico, indi concentrato, rimane in forma di un liquido incristallizzabile.

Il suo *sale baritico*, $C^2H^4S^2O^7$, cristallizza in aghetti uniti a stella, solubili nell'acqua ed insolubili nell'alcole.

Il suo *sale d'argento* annerisce anche nell'oscurità.

A quest'acido fu dato il nome dall'autore di acido *ossetilene disolfonico*, e da altri di acido *ossetilene disolforoso*. La sua genesi è rappresentata dall'equazione seguente:

$$\underbrace{C^2H^4\begin{cases}OH\\SH^2OH\end{cases}}_{\text{ac. isetionico}} + SO^3 = \underbrace{C^2H^3(OH)\begin{cases}SO^2OH\\SO^2OH.\end{cases}}_{\text{ac. ossetilene disolforoso.}}$$

Anidride isetionica, $C^2H^4SO^3 = \begin{matrix}CH^2O\\|\\CH^2.SO^2\end{matrix}>$. — Fu scoperta da Baumstark facendo gorgogliare il gas etilene nella cloridrina solforica, $SO^2(HO)Cl$. Ne succede svolgimento di calore ed uno sviluppo di acido cloridrico. Quando si favorisca la reazione scaldando ad 80°, se ne ha un olio denso, il quale, trattato coll'acqua, fornisce la detta anidride isetionica, più l'anidride $C^2H^6SO^5$, di un nuovo acido $C^2H^8SO^6$.

La prima cristallizza in begli aghetti bianchi, fusibili a 240° con decomposizione. È convertita in acido isetionico dall'acqua a 100°.

L'altra anidride $C^2H^6SO^5$ è in fiocchi che si ammassicciano a 140° in massa fibrosa ed elastica, senza fondersi. L'acido in cui si trasforma è una massa sciloppo sa, cristallizzabile col tempo; è monatomico e genera sali cristallizzabili.

Cloruro di acido isetionico, o *cloruro cloretilsolforoso*, $C^2H^4SO^2Cl^2 = \begin{matrix}CH^2Cl\\|\\CH^2.SO^2Cl\end{matrix}$. — Ottenuto da Kolbe mescolando una molecola d'isetionato di potassa con due molecole di percloruro di fosforo; compiuta che sia la prima reazione, si distilla. Dapprima passa dell'ossicloruro di fosforo; indi verso i 200° un liquido oleoso, di odore pungente, che somiglia a quello dell'essenza di senapa. Si decompone lentissimamente nell'acqua a freddo, rapidamente a 100°, dando origine ad acido cloridrico e ad acido cloretilsolforoso.

L'alcole reagisce pure a caldo, e l'acido cloretilsolforoso ottenutone forse non si ebbe puro; non distilla.

Carius crede che la reazione tra l'isetionato di barita ed il percloruro di fosforo succeda conforme all'equazione:

$$\underbrace{(C^2H^4.OH.SO^3)^2Ba''}_{\text{isetionato di barita}} + 6PhCl^5 = 2HCl + B^2Cl^2 + \underbrace{2C^2H^4.Cl^2}_{\text{cloruro di etilene}} + \underbrace{2SO,Cl^2}_{\text{cloruro di tionile.}} + 6PhOCl^3$$

Digitized by Google

Cloruro cloretilsolforoso, $C^2H^4ClSO^3,H$. — Vedemmo che si produce per la decomposizione del cloruro di acido isetionico coll'acqua a 100°. Si svapora il liquido a bagno maria, si ridisciogliе il residuo nell'acqua e si agita con carbonato d'argento. Si feltra, si concentra lentamente nell'aria secca, con che si depongono prismi romboidali del *cloroetilsolfito di argento*, $C^2H^4ClSO^3,Ag$. Si tratta questo sale con idrogeno solforato a far deporre l'argento, e si concentra il liquido per avere l'acido libero.

Il quale si ottiene in cristalli fusibilissimi e deliquescentissimi. In soluzione acquosa non si decompone scaldando a 100°, ma i suoi sali posti a bollire, in ispecie se la base è in eccedenza, si sdoppiano in cloruro ed isetionato.

L'idrogeno sviluppato da una soluzione acida non lo intacca; ma qualora si faccia svolgere in liquido alcalino o nell'elettrolisi o coll'amalgama di sodio va a sostituirvi il cloro, onde pare che si formi un etilosolfito.

La sua formola di costituzione è rappresentata da $\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2.SO^3H. \end{matrix}$

Scaldato con ammoniaca a 100°, ingenera taurina:

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2,SO^3H \end{matrix}}_{\text{ac. cloretilsolforoso}} + 2AzH^3 = AzH^4Cl + \underbrace{\begin{matrix} CH^2,AzH^2 \\ | \\ CH^2,SO^3H. \end{matrix}}_{\text{taurina.}}$$

Acido etilisetionico. — Quando si fa agire l'alcolato od etilato di sodio sul cloruro cloretilsolforoso, s'ingenera l'etilisetionato di soda, il quale è in cristalli bianchi, deliquescenti, poco solubili a freddo nell'alcole assoluto. Scaldando il sale sodico a 150° coll'acido iodidrico, si rende libero probabilmente l'acido etilisetionico (Buchanan).

La sua formola è $C^4H^{10}SO^4 = \begin{matrix} CH^2.OC^2H^5 \\ | \\ CH^2.SO^3H. \end{matrix}$

Acido benzoilisetionico. — Fu scoperto da Engelhardt e Latschinoff facendo agire il cloruro di benzoile in eccedenza sull'isetionato di potassa, a 150° e per più ore. Ne ottennero quasi la quantità teorica di benzoilisetionato di potassa quasi puro. Lavarono il nuovo sale con etere, in cui non si scioglie, indi lo fecero cristallizzare dall'acqua e dall'alcole. L'acqua bollente lo scioglie con facilità e lo depone per raffreddamento in larghe tavole trasparenti. Trattato coll'acido cloridrico, si scompone e si rende libero dall'acido benzoico. Non è precipitato dai sali di argento e di piombo.

Il *benzoilisetionato di barita*,

$$(C^9H^9SO^5)^2Ba'' + H^2O,$$

forma una massa cristallina che si consegue per doppia decomposizione tra il cloruro di benzoile e l'isetionato di barita, ovvero tra il cloruro di bario ed il benzoilisetionato di barita in soluzione concentrata. È poco solubile nell'acqua fredda, meglio nella bollente, più solubile nell'alcole caldo che nel freddo. Calcinato, lascia un residuo di solfato baritico quasi puro. La formola dell'acido benzoilisetionico è

$$C^9H^{10}SO^5 = \begin{matrix} CH^2.OC^7H^5O \\ | \\ CH^2.SO^3H. \end{matrix}$$

Omologhi dell'acido isetionico. — Schwarz tentò di preparare detti omologhi per la serie metilica, amilica e butilica valendosi dell'anidride solforica e degli alcoli rispettivi.

Acido isometionico. — L'anidride solforica sull'alcole metilico si svolge più gagliarda che sull'alcole comune. Neutralizzando col carbonato di barita, si ha un sale baritico, ma in quantità piccola, e che cristallizza difficilmente. Per rendere più temperata la reazione giova d'introdurre una campanella con anidride solforica in altra più capace, contenente alcole metilico; in questo compaiono grossi cristalli esagonali e trasparenti, che indi dileguano, mentre l'alcole diventa meno fluido, i quali Schwarz opina siano di solfato di metilene $CH^2,2SO^3$. Quando fu assorbita tutta l'anidride, fu diluito il liquido con acqua, fatto bollire per più ore e neutralizzato con carbonato di barita, feltrato, concentrato, ed aggiuntovi alcole comune, si depose un precipitato fioccoso, da cui il liquido fu separato, e dopo la separazione esso fu concentrato sotto campana con acido solforico: si formò una massa cristallina che fu purificata ricristallizzandola dall'alcole debole, e che probabilmente era di isometionato di barita. Schwarz non ne fece l'analisi.

Acido isamiltionico od *amilisetionico* o *quintilisetionico* (i due ultimi nomi sono dati da Schwarz). — Coll'alcole amilico e l'anidride solforica si riesce a risultati migliori. Il sale baritico che se ne ritrae si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcole e cristallizza con agevolezza. Bollendolo per più ore non produce solfato di barita; nel che differisce dall'amilsolfato di barita. La sua composizione è espressa dalla formola grezza $(C^5H^{11}SO^4)^2Ba''$.

Il sale d'argento è insolubile.

Coll'alcole butilico e l'anidride solforica non si riesce ad un prodotto puro; coll'amilene non si ebbero effetti migliori.

ETIOPE (*farm.*). — Nome comune ad una certa classe di medicamenti, in uso specialmente nella vecchia terapeutica, che avevano di comune il color nero, onde appunto il nome dedotto dal colore bruno cupo degli Etiopi.

L'*etiope per sè* è la polvere nera che si forma dal mercurio dibattuto lungamente in contatto dell'aria, od anche senz'aria: credettesi che fosse protossido

Digitized by Google

del metallo, ma in appresso si conobbe che constava di mercurio estinto, ossia sommamente suddiviso.

L'*etiope grafitico* è il mercurio estinto con grafite in fina polvere; l'*etiope gommoso*, il *calcare*, il *magnesico*, lo *zuccherino* sono miscugli del detto metallo estinto, nel primo con gomma, nel secondo con creta calcare, nel terzo con manna e magnesia, nel quarto con polvere di zucchero.

L'*etiope marziale* è l'ossido ferroso-ferrico; l'*antimoniale* o *di Malouin* o *minerale stibiato* si compone di solfuro nero di antimonio e di mercurio estinto; l'*etiope minerale* è mercurio tritato con solfo fino ad averne polvere nera; l'*etiope vegetale* è la polvere carbonosa del *fucus vesciculosus*.

De' principali di detti preparati si tratta nei debiti luoghi.

ETOMETOSSALICO ACIDO, $C^5H^{10}O^3$ (sin. *Acido isossivalerianico*) (*chim. gen.*). — Acido biatomico e monobasico appartenente agli acidi della serie lattica, della formola $C^nH^{2n}O^3$ (*vedi* DIETOSSALICO ACIDO, vol. v, pag. 486). Omologo dell'acido *dimetossalico*.

Si ottiene scomponendo il suo etere etilico colla barite ed il sale di bario con acido solforico diluito. Il liquido filtrato, concentrato ed evaporato nel vuoto, abbandona l'acido etometossalico in forma di cristalli bianchi, splendenti, fusibili a 63°. Si sublima a 100° e bolle con iscomposizione a 190°. È solubile in acqua, alcole ed etere. La sua soluzione ha forte reazione acida e scompone i carbonati (Frankland e Duppa, 1866).

Ossidato con bicromato di potassio e acido solforico sviluppa molt'acido carbonico e fornisce l'acetone *metiletilico* bollente a 82-83° (Chapman e Smith, 1867):

$$\begin{array}{l} C.CH^3.C^2H^5.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + O = H^2O + CO^2 + C^2H^5.CO.CH^3.$$

Il *sale di bario*, $C^{10}H^{18}BaO^6$, cristallizza dalla soluzione acquosa in aghi setosi solubilissimi nell'acqua.

Il *sale d'argento*, $C^5H^9AgO^3$, preparato trattando la soluzione acquosa dell'acido con carbonato d'argento, cristallizza in masse mammellonari brillanti, solubilissime nell'acqua.

L'acido *etometossalico* è isomero coll'acido *valerolattico* od *ossivalerianico* ottenuto trattando l'acido bromovalerianico *ordinario* con ossido d'argento (Fittig e Clark, 1866) o per l'azione dello zinco e ioduro d'isopropile sull'ossalato etilico (Markowoikoff, 1870).

Le formole seguenti danno ragione di tale isomeria:

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH^3\ CH^3 \\ \vee \\ CH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{ac. ossivalerianico}} \qquad \underbrace{\begin{array}{c} C^2H^5\ CH^3 \\ \vee \\ C.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{ac. etometossalico.}}$$

Etometossalato etilico, $C^4H^8\left\{\begin{array}{l} OH \\ CO.OC^2H^5 \end{array}\right.$ — Per prepararlo si fa reagire per qualche giorno, a circa 35-40°, molecole eguali di ossalato d'etile, ioduro di metile e ioduro d'etile sopra dello zinco granulato. Si forma così un olio che si rapprende in massa cristallina per raffreddamento; si aggiunge dell'acqua sino a che non si produca più effervescenza, e si distilla a bagno d'olio. Tranne piccole quantità di ioduri di metile e d'etile inalterati, il distillato si compone di acqua, alcole metilico ed etilico, e di un corpo etereo che si separa per ripetuti trattamenti con etere e rettificando.

Si raccoglie ciò che bolle costantemente a 165°,5.

L'etere etometossalico si forma secondo le equazioni seguenti (1):

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO.OEt \\ | \\ CO.OEt \end{array}}_{\text{ossalato etilico}} + 4Zn + 2EtI + 2MeI = \underbrace{\begin{array}{l} CEtMe(OZnMe) \\ | \\ CO.OEt \end{array}}_{\text{etometoss. etilico zincometilico.}} + ZnEtOEt + 2ZnI^2$$

$$\begin{array}{l} CEtMe(OZnMe) \\ | \\ CO.OEt \end{array} + 2H^2O = \underbrace{\begin{array}{l} CEtMeOH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{etometossalato d'etile}} + MeH + \underbrace{ZnH^2O^2}_{\text{idrato di zinco.}}$$

È un liquido mobile, incoloro, trasparente, d'un odore etereo penetrante, analogo a quello del dietossalato etilico. Solubile nell'acqua, alcole ed etere. Densità = 0,9768 a 13°; densità di vapore = 4,98 (calcolato 5,03). Bolle a 165°,5. È decomposto dagli alcali (Frankland e Duppa).

L'etometossalato etilico trattato col protocloruro od il percloruro di fosforo perde una molecola d'acqua e fornisce il metilcrotonato d'etile (Frankland e Duppa):

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2\ CH^3 \\ \vee \\ C.OH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{etometossalato d'etile}} - H^2O = \underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ C-CH^3 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}}_{\text{metilcrotonato d'etile.}}$$

(1) Et = etile C^2H^5, Me = metile CH^3.

Digitized by Google

EUCAIRITE (sin. *Rame seleniato argentale*) (*chim. miner.*). — Raro minerale selenifero, che in piccole particelle, amorfe o granulari, sta incluso nelle ganghe spatiche delle miniere di rame di Skrikerum (Smoaland, Svezia), di San Giovanni nel Chilì, e di Cacheuta, nella provincia di Mendoza, con altri seleniuri.

Al cannello svolge fumi di selenio, si fonde facilmente sul carbone in globulo grigio, metallico, con prevalenza di seleniuro di argento. Con il borace dà le reazioni del rame. Disciogliesi nell'acido nitrico bollente. Analisi di Berzelius:

Se.	28,54
Cu	25,30
Ag	42,73
	96,57

Nordenskiold vi trovò traccie di tallio.

EUCALINA, $C^6H^{12}O^6$ (*chim. gen.*). — Sostanza zuccherina, la quale è prodotta dalla fermentazione del melitoso o zucchero dell'eucalipto per opera del lievito. Lo sdoppiamento del melitoso è rappresentato dalla equazione seguente:

$$\underbrace{C^{12}H^{22}O^{11},H^2O}_{\text{melitoso}} = 2CO^2 + \underbrace{2C^2O^6O}_{\text{alcole}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{eucalina.}}$$

Sostanza sciloppo sa, lievemente destrogira ($[\alpha]=+50°$ all'incirca). Non fermentescibile nè per sè e neppure dopo l'azione dell'acido solforico. Possiede lieve sapore zuccherino. Scaldandola a 100° incomincia a colorirsi e a 200° si converte in una sostanza nera ed insolubile. Trattata a 100° con acido solforico concentrato o con acido cloridrico fumante, è decomposta. Alla detta temperatura si colora fortemente quand'è in contatto colla barita. È trasformata dall'acido nitrico in acido ossalico e riduce il tartarato cupropotassico. Per le sue proprietà si assomiglia alla sorbina.

EUCALIPTO (*chim. gen.*). *Vedi* EUCALYPTUS.

EUCALIPTO (*farm.*). — L'*eucalyptus globulus* fu introdotto nella terapeutica europea da breve tempo, ma nei luoghi dove cresce spontaneo, cioè nel continente d'Australia e nella terra di Van Diemen, pare sia usato da lungo tempo dai naturali del luogo come un ottimo specifico contro le febbri intermittenti.

L'*eucalyptus globulus* appartiene alla famiglia delle mirtacee ed è fra le più belle specie del genere, che ne annovera almeno un centinaio. È un albero di altezza quasi gigantesca, le cui parti tutte sono impregnate di sostanza aromatica, più debolmente nel legno e nella corteccia, più notevolmente nei ramoscelli, nei fiori e nelle foglie. È facilmente acclimabile nelle regioni calde dell'Europa, come la Spagna, le provincie meridionali dell'Italia e della Francia, la Sicilia, la Corsica e la Sardegna; attecchisce anche nell'Algeria. Nella Spagna fu già sperimentato da qualche anno, onde ivi è conosciuto col nome popolare di *albero per la febbre*.

Da quanto sarà esposto in EUCALIPTOLO vedremo che la sostanza aromatica dell'eucalipto è un'essenza ossigenata, di odore fragrante, aggradevole, particolare, assomigliato da taluno a quello della canfora, da altri a quello della rosa, della lavanda. Ha sapore aromatico caldo ed amaro con un certo grado di acredine in fine, accompagnato da un senso di freschezza. In dosi gagliarde il sapore diviene alquanto abbruciante, e il calore si propaga nella gola, nell'esofago e perfino nello stomaco, eccitando secrezioni dalla mucosa della bocca e dalle glandule salivali. A dosi esagerate, cioè da 2 a 4 grammi ed oltre, induce senso di peso nell'epigastro, flatulenze odorose, digestione scomposta e faticosa, cui talvolta succede una diarrea con isviluppo gasoso che sa l'odore dell'eucalipto. Le dosi meglio tollerate sono da 1 a 2 grammi, alle quali è facile abituarsi. Alle dosi eccessive talvolta succedono cefalalgia congestiva, eccitazione generale, bisogno di camminare e indi la febbre; i moti respiratorii si fanno accelerati, la sete ardente, cui succedono un malessere generale e l'insonnia. Negli ammalati di anemia, per lo contrario, induce il sonno. I sintomi descritti non durano lungo tempo, tutt'al più qualche ora.

Respirando il vapore dell'essenza in ambiente ristretto ne possono nascere fenomeni di attossicamento, somiglianti a quelli che si hanno in una camera in cui siano mobiglie od altro verniciate all'essenza di trementina, od ove si tengono fiori odorosissimi. Due o tre aspirazioni profonde dell'essenza sono bastanti a produrre emicranie dolorose.

Le foglie e gli altri organi della pianta presi in istato naturale posseggono le proprietà fisiologiche che furono accennate per l'essenza; nondimeno possono essere tollerati in proporzione maggiore rispetto all'essenza che contengono, comparativamente all'essenza libera.

Dicemmo che in Australia e nelle terre circostanti è il rimedio abituale contro le febbri, e nel vecchio continente, particolarmente nella Spagna, nella Corsica e nell'Algeria, le prove fatte confermano la reputazione che gode nei luoghi in cui cresce spontaneo. Tristany, Carvalho, Malingre, Almuceda, Renard, Carletti, Tedeschi, avendo amministrato l'eucalipto nelle malattie palustri, ed in generale nelle febbri intermittenti, n'ebbero dei risultati quasi paragonabili a quelli che dà il solfato di chinina. Non mancarono al certo casi di non successo, come si osservarono altri casi di esito felice in persone in cui la chinina non aveva prodotto buon effetto.

A spiegare l'efficacia antiperiodica dell'eucalipto, Gubler suppone che l'essenza contenutavi giovi a

Digitized by Google

mantenere l'economia in uno stato di eccitazione conveniente per resistere alle influenze perniciose della malaria; mentre paralizzerebbe o distruggerebbe l'attività della causa patogenica onde nascono le febbri intermittenti. Forse con ciò si può spiegare come avvenga che nei luoghi ove cresce spontaneo l'eucalipto dette febbri non attecchiscono, mentre menano strage in altre parti umide e paludose degli stessi luoghi ove manca il prezioso vegetale.

Thozet assicura che nella Tasmania, ove precisamente abbondano gli eucalipti, non si conoscono febbri di periodo. Se ne può argomentare, senza forse allontanarsi di troppo dal vero, che tanto le esalazioni aromatiche della pianta neutralizzino gli effetti degli effluvii maremmani circostanti, quanto che le foglie e i lembi di corteccia (essendo che la corteccia si disquama di continuo come nei platani), cadendo nelle acque sottoposte, contribuiscano grandemente a risanarle.

Ne consegue che nei paesi in cui predomina la malaria è più che mai urgente che si cerchi la propagazione di tali alberi, poichè acclimandovisi se ne avrebbero piante di alto fusto, capaci di fornire copiosamente un olio volatile, utile per la terapeutica, per la medicina e per l'industria (*vedi* EUCALIPTO [*chim. tecn.*]), ed al tempo stesso si risanerebbero regioni infette e di pericolosa abitazione.

Preparati farmaceutici dell'eucalipto globoso. — Si amministra in diverse maniere, che verremo annoverando:

1° Si danno le foglie in polvere, ed è il migliore preparato farmaceutico, prescrivendole in dose di 4, 8, 12 e fino 16 grammi per giorno.

2° Si dà l'infusione e il decotto delle foglie in dosi variabilissime, e il decotto dev'essere fatto con breve bollitura, acciò non si disperda troppo della parte volatile.

3° Si prepara l'acqua distillata delle foglie, la quale è di una fragranza gradevole e che si adopera per veicolo nelle pozioni stimolanti.

4° Si fa il *macerato acquoso* dell'essenza o l'*idrolito*, che possiede a un dipresso le qualità dell'acqua distillata.

5° L'*estratto acquoso* fu consigliato contro le recidive delle febbri intermittenti.

6° Si preparano ancora l'*estratto alcolico*, la *tintura alcolica* e l'*alcolato*, che si amministrano a norma dei casi.

7° L'*eucaliptolo* od *essenza* si propina nella dose di qualche goccia, od anche di qualche grammo in forma pillolare o dentro cassuline gelatinose.

8° Furono consigliate talvolta le *inalazioni* dell'eucaliptolo.

Per esporre in succinto i diversi usi dell'eucalipto, diremo che fu adoperato come disinfettante nella cura delle piaghe, in forma d'alcolato, d'infusione, o di decotto, o di tintura alcolica, e le foglie giovani fresche come stimolante locale sulle piccole piaghe che non mostravano tendenza a cicatrizzare. In qualità di astringente o di emostatico furono usati l'idrolito dell'essenza, l'acqua distillata e l'infusione delle foglie. I preparati in generale dell'eucalipto furono conosciuti anche giovevoli nelle malattie catarrali purulenti dell'uretra e della vagina. Masticandone le foglie il fiato n'acquista un aroma gradevole, le gengive fungose e che danno sangue si rassodano, e si rassoda pure il rimanente della mucosa boccale.

EUCALIPTO (ESSENZA DI) (*chim. gen.*). *Vedi* EUCALIPTOLO.

EUCALIPTO (FALSIFICAZIONI DELL'ESSENZA DI) (*chim. anal.*). — Sebbene sia conosciuto da poco l'uso dell'essenza dell'eucalipto, nondimeno il commercio la ricevette talvolta falsificata in più modi, cioè: 1° per aggiunta di alcole; 2° di un olio fisso; 3° di essenza di trementina; 4° di un altro olio essenziale, come sarebbe quello di copaibe.

Falsificazione col mezzo dell'alcole. — Per iscoprirla si sbatte l'essenza col proprio volume d'acqua in campanella graduata. La diminuzione di volume dell'essenza fa conoscere quanto sia stato l'alcole sottrattovi dall'acqua. Anche la fucsina può servire come indizio per isvelare la mescolanza dell'alcole, poichè non si discioglie nell'essenza pura, mentre la tinge di rosso quando è falsificata nel detto modo.

Falsificazione col mezzo di un olio fisso. — Si riconosce facendone cadere qualche goccia sopra un foglio di carta che si scalda lievemente. Se vi ha un olio fisso rimangono nella carta macchie untuose. Si può anche distillare l'essenza con acqua; nel residuo della storta l'olio apparisce alla superficie dell'acqua.

Falsificazione col mezzo dell'essenza di trementina. — Si giova del punto diverso di ebollizione tra le due essenze per isvelare la frode, poichè quella dell'eucalipto bolle tra 169 e 171°, mentre quella di trementina bolle a 155°. Si può anche farvi cadere un poco d'iodio, che quando vi è essenza di trementina produce scaldamento, con piccolo scoppio, e sviluppo di vapori violacei.

Falsificazioni col mezzo dell'essenza di copaibe. — È utile anche in questo caso valersi del punto diverso di ebollizione fra le due essenze, poichè quella di copaibe bolle a 260°. Si trae pure un altro criterio per accertarsi dell'inquinamento dalla diversa solubilità delle due essenze nell'alcole di 73 c. Quella dell'eucalipto quando è pura si scioglie per ogni c. c. in 1$^{c.c.}$,6 del detto alcole; mentre se contiene essenza di copaibe il necessario dell'alcole a produrre la soluzione compiuta è in proporzione maggiore, e tanto più quanto più ne sia mescolato coll'eucaliptolo.

EUCALIPTO (ESSENZA DI) (*chim. tecn.*). — Tra i prodotti che furono notati all'Esposizione universale

Digitized by Google

di Londra del 1862 dalle colonie inglesi dell'Australia, attirarono l'attenzione degli industriali gli olii volatili che colà si ritraggono dalle foglie e dai rami giovani di parecchie piante conosciute col nome d'*eucalipti*, poichè si vide che possedevano certe proprietà per le quali potrebbero tornare utili in parecchi casi, come sarebbe per la fabbricazione delle vernici e per l'illuminazione. Noi verremo descrivendo tali essenze ad una ad una, desumendone i dati dalla relazione che fu pubblicata in proposito.

Essenza dell'eucalyptus amygdalina. — La pianta che lo fornisce è un albero che abbonda nei distretti meridionali della colonia Vittoria ed è comune in Tasmania. Se ne ha un legno che è il più stimato fra quelli degli eucalipti. Da 100 chilogr. delle foglie e dei ramoscelli freschi si ottengono litri 3,70 di essenza, la quale sussiste formata nelle foglie, in cui si può scorgere diffusa nelle cellule in gran numero quando si contrappongono alla luce.

È un liquido translucido e scorrevole, di color giallo pallido, di odore acuto, che somiglia a quello dell'essenza di cedro, ma più ordinario e più forte. Ha sapore dolcigno e fresco, e produce in bocca un gusto di canfora che tiene anche dell'amarognolo. Il suo peso specifico è di 0,881 a 15°,56; bolle a 165°, e indi rapidamente cresce dal punto di bollitura fino a 188°, di mano in mano che svapora, per rimanere poi quasi stabile. Raffreddandola fino a —18° si intorbida dapprima, indi depone una materia fioccosa, la quale è fusibile a —2,78. Messa a svaporare spontaneamente si dimostra alquanto meno volatile dell'essenza di trementina; sparsone sopra la carta, non vi lascia macchia; esposta all'aria in recipiente largo e poco profondo assorbe l'ossigeno e fornisce un residuo resinoso. Quando si pone in contatto coll'iodio non succede scoppio neppure scaldando, ma ingenera una soluzione fortemente colorata, d'onde coll'aiuto del calore si svolgono dei vapori variabili, in cui si mescolano con eleganza il giallo, il rosso, il viola, il verde e l'azzurro, in ispecie quando si sperimenta alla viva luce del sole.

È solubile in qualsivoglia proporzione nell'essenza di trementina, negli olii grassi ed essiccativi, nella benzina, nella nafta, nell'etere, nel cloroformio e nell'alcole assoluto. L'alcole acquoso la scioglie discretamente, e l'acqua agitando ne prende 1,1 per 100 in peso.

Versata in recipiente piatto non s'accende che difficilmente avvicinandole uno stecchetto od un pezzetto di carta accesi, e non si può far ardere col mezzo di una fiamma che allorquando è ben calda; nell'ardere svolge una vampa splendente e molto fumosa.

Bruciandola in lampada da olio minerale spande viva luce, che somiglia a quella del cherosene od olio leggiero dei petrolii d'America, se non che la fiamma è un tantino più gialla e più disposta a mandar fumo, difetto il quale si può togliere con un caminetto alquanto più alto.

Possiede un potere dissolvente che non differisce da quello degli altri olii essenziali derivanti dagli eucalipti, e di cui senza dubbio sapranno trar profitto gl'industriali per la fabbricazione delle vernici e delle lacche. Per conoscere, a quest'uopo, quanto possa sciogliere di ciascuna materia resinosa, furono fatte molte esperienze, di cui daremo i risultati in un quadro; avvertendo che la quantità occorrente delle sostanze adoperate per la saturazione fu portata al massimo possibile, senza tener conto e del tempo occorso a produrre la soluzione e della vischiosità di essa; ed avvertendo eziandio che ciascuna materia resinosa fu aggiunta a poco a poco, finchè l'ultima parte rimanesse per due o tre giorni in contatto dell'essenza non diminuendo visibilmente di volume. Le esperienze furono fatte a temperatura comune, poichè, qualora si fosse voluto operare a gradi crescenti di calore, se ne sarebbero ottenuti risultati sì molteplici da dover allargare il quadro oltre i limiti del ragionevole.

*Quadro della solubilità, a temperatura ordinaria, delle sostanze resinose nell'essenza dell'*eucalyptus amygdalina.

Nomi delle sostanze resinose	Grammi disciolti per 1 litro di essenza	Osservazioni
Canfora	1 163,00	Soluzione fluida, trasparente, quasi incolora, satura perfettamente a 21°.
Ragia	1037,00	Soluzione di consistenza oleosa.
Mastice	873,50	Soluzione perfetta e vischiosissima.
Sandracca di Victoria (dal *callitris verrucosa*)	579,03	Bella soluzione di un giallo limpido e chiaro, vischiosissima.
Elemi	509,50	Soluzione di consistenza oleosa.
Sandracca comune	364,38	Bella soluzione vischiosa.

Digitized by Google

Segue il *Quadro della solubilità, a temperatura ordinaria, delle sostanze resinose nell'essenza dell'*eucalyptus amygdalina.

Nomi delle sostanze resinose	Grammi disciolti per 1 litro di essenza	Osservazioni
Gomma kauria della Nuova Zelanda .	364,10	Bella soluzione limpida, vischiosissima. La gomma kauria vi si scioglie con molta facilità.
Dammara comune	364,36	Bella soluzione, densa come l'olio di ricino.
Asfalto	289,50	Soluzione perfetta, quasi opaca e densissima.
Gomma del *grass-tree* dell'isola di Victoria	259,56	Non è interamente solubile nell'essenza, e per una soluzione satura fa d'uopo usare la resina in grande eccedenza. La soluzione è di consistenza oleosa e di un bel rosso translucido.
Sangue di drago	214,68	Bella soluzione che si ottiene con una discreta eccedenza della resina.
Belzoino	139,77	Si scioglie solo in parte, e per una soluzione satura ne occorre una grande eccedenza. La soluzione è giallognola, limpidissima, oleosa.
Copale, n° 1.	96,84	Soluzione limpida, vischiosa ed incolora. Certi campioni di copale sono più solubili che altri. In ogni caso alcune particelle glutinose, rare, trasparenti, si depongono e non si disciolgono diluendo con nuova essenza. La soluzione procede rapidissimamente.
Copale, n° 2.	66,39	
Ambra	86,85	Un quarto circa dell'ambra si scioglie. Ad averne una soluzione satura fa d'uopo che si usi l'ambra in grande eccedenza.
Animè	72,38	Non si scioglie che per $^2/_3$, cioè il 67 per 100. Il rimanente diviene gelatinoso e rimane nuotante per lungo tempo; le particelle, sebbene si gonfino molto, non perdono la forma granulosa, come fanno le parti insolubili del copale.
Gomma-lacca	57,91	Per discioglierla fa d'uopo che sia in polvere fina, in grande eccedenza e con lunga digestione: poco della gomma si scioglie e con molta difficoltà. Il colore della soluzione è di un arancio pallido.
Gomma elastica	36,45	Soluzione perfetta e vischiosissima.
Cera comune	36,45	La soluzione è un po' torbida. L'essenza può liquefare una copia assai maggiore della cera, ma la soluzione apparisce sempre più torbida e densa, perdendo la scorrevolezza.
Guttaperca	0,00	Per quanto si protragga la digestione, per più giorni la guttaperca non vi si discioglie.

Essenza dell'eucalyptus oleosa. — È facilissimo raccogliere le foglie che debbono fornirla, perchè la pianta è un arboscello che getta rami fino a terra e forma macchie quasi impenetrabili, d'onde si può raccogliere in breve tempo una quantità notevole di fogliame. Vegeta sulle rive del fiume Muray, d'onde si trae l'acqua necessaria per la distillazione e che agevola il mezzo di trasportarla. È un liquido molto scorrevole, mobile, di colore giallo pallido, di sapore canforaceo e che pende al dolciguo, di odore che sente la menta, ma meno aggradevole dell'essenza precedente. Può considerarsi come un buon succedaneo dell'essenza di trementina. Da 100 chilogr. di foglie e ramoscelli freschi si ottiene chilogr. 1,25 di essenza avente il peso specifico di 0,911 e che comincia a bollire a 161° con aumento graduato del punto di bollitura che rimane fisso a 177°.

Bruciandola in una lampada da cherosene arde di bella fiamma luminosa, senza fumo e senza odore, e più splendida di quella dell'essenza precedente. È un ottimo solvente delle resine, ma non si fecero esperienze apposite per conoscere in che quantità le può disciogliere.

Essenza dell'eucalyptus sideroxylon. — Ha il

Digitized by Google

peso specifico di 0,923 e bolle a 154° con aumento successivo del punto di bollitura fino a 178°. Pel vapore e per l'odore somiglia all'essenza dell'*eucalyptus oleosa*, ed è un liquido molto scorrevole, limpido, di un giallo pallidissimo, che s'infiamma con grande stento, ma che bruciato in lampada arde di fiamma luminosa e bianca senza fumo.

Essenza dell'eucalyptus gonioralyx. — Liquido di un giallo pallidissimo, di odore acuto e sgradevole, di sapore forte, diffusibile e che ripugna grandemente. Ha il peso specifico =0,920, il punto di bollitura a 152°, che poi s'inalza fino a 175°.

È un'essenza ottima per l'illuminazione, poichè arde di fiamma bianca molto splendida, superiore per intensità a quella delle più apprezzate essenze dei petrolii americani.

Essenza dell'eucalyptus globulus. — È una fra le più importanti di quelle che veniamo mentovando, per le sue proprietà solventi ed illuminanti. È un liquido limpido, scorrevole, di un giallo pallidissimo, quasi incoloro quando deriva da foglie giovani, con odore che somiglia a quello dell'essenza di caieput, con sapore canforaceo non troppo sgradevole e che si accosta a quello della menta. Ha il peso specifico =0,917, il punto di bollitura a 149° che poi sale fino a 177°. In contatto coll'iodio reagisce come fa l'essenza dell'*eucalyptus amygdalina*, ed è difficile da infiammare all'aria libera. Versata entro lampada arde di fiamma densa, bianca, senza fumo nè odore e più bella di quella del cherosene. Scioglie molte resine a temperatura ordinaria, e quale sia il suo potere dissolvente si vede dal quadro che segue.

*Tavola della solubilità a temperatura ordinaria delle sostanze resinose nell'essenza dell'*eucalyptus globulus.

Nomi delle sostanze resinose	Grammi disciolti in 1 litro di essenza	Osservazioni
Canfora	723,80	Soluzione perfettamente satura ai 21°.
Mastice	633,90	Bella soluzione, facile da preparare e della consistenza del miele.
Gomma kauria della Nuova Zelanda	399,40	Questa resina vi si discioglie con molta facilità; la soluzione risulta vischiosissima ed ha poca scorrevolezza.
Sandracca comune	364,40	La sandracca vi si scioglie più lentamente che la gomma kauria, e la soluzione ha consistenza oleosa.
Gomma del *grass-tree*	324,50	Questa resina non si scioglie per intero e forma un liquido vischioso, di colore rosso-cupo quasi opaco.
Asfalto	324,50	Soluzione densa ed opaca. È probabile che l'essenza possa sciogliere in copia anche maggiore l'asfalto, ma non fu possibile di determinare il punto in cui la saturazione è perfetta.
Copale n° 2°.	50,91	Il copale dev'essere adoperato in eccedenza, e la parte che si scioglie, forma coll'essenza un liquido di consistenza oleosa ed incoloro perfettamente. Spingendo la digestione per più settimane, finisce per disciogliersi una tale quantità del residuo gelatinoso, che supera d'assai quella indicata dal quadro, onde l'essenza di cui si parla sembra il miglior solvente del copale.
Animé	40,43	L'animé si scioglie nell'essenza per una parte soltanto che corrisponde al 15 per 100 della resina; la parte gelatinizzata ed insolubile conserva la forma polverosa, quantunque sia molto rigonfiata e rammollita.
Gomma lacca	6,489	Soluzione limpida, ambracea, fluidissima, che si ottiene facendo digerire in grande eccedenza la gomma lacca ridotta in polvere fina.
Guttaperca	0,00	Non vi si discioglie punto.

Essenza dell'eucalyptus corymbosa. — È molto diversa da quelle descritte fino ad ora; ha odore meno pungente, più gradevole, e somiglia alquanto a quella cedrina dell'*eucalyptus amygdalina*, con un lieve sentore di rosa. Ha sapore lieve di mandorle amare, con un gusto che poi si sviluppa di menta

Digitized by Google

piperita che raschia in gola. È incolora, limpida, fluidissima, del peso specifico di 0,881 a 15°.

Essenza dell'eucalyptus fabrorum. — Translucida, giallo-rossigna, di odore soave rispetto a quello delle essenze del *goniocalyx* e del *globulus*, e meno sgradevole. Pel sapore somiglia alle essenze degli altri eucalipti. Ha il peso specifico di 0,890; il punto di bollitura a 171° che cresce fino a 194°. Raffreddandola fino a —10° s'intorbida e si fa opalina. Reagisce coll'iodio come fa quella dell'*amygdalina*. Arde di bella fiamma (in lampada) non tanto bianca quanto quelle del *goniocalyx* e del *globulus*. Scioglie le resine, e quale ne sia la forza solvente si vede dal quadro che segue.

*Quadro della solubilità, a temperatura comune, delle sostanze resinose nell'essenza dell'*eucalyptus fabrorum.

Nomi delle sostanze resinose	Grammi sciolti per un litro di essenza	Osservazioni
Canfora	1088,30	Soluzione saturatissima, fluida, limpida, a temperatura di 21°.
Mastice	818,60	Soluzione giallo-pallida, limpida e chiara, della consistenza di un olio.
Sandracca comune	544,10	Alquanto più vischiosa della precedente.
Gomma kauria	509,15	Bella soluzione, translucida, sommamente vischiosa.
Gomma del *grass-tree*	579,36	Il *grass-tree* si scioglie per intero nell'essenza, formando un liquido rosso cupo quasi nero.
Animé	54,41	Soluzione di colore giallo d'oro; una parte soltanto di animé si scioglie, cioè il 75 per 100; la parte insolubile è molto rigonfia e gelatinizzata.
Gomma lacca	48,92	Liquido ambraceo che non si ottiene che adoperando la lacca in grande esuberanza. La parte indisciolta si agglutina, si ammollisce e fa aderenza alle pareti del vaso.
Copale n° 2°.	37,93	Si comporta come fa l'animé. Della copale si scioglie circa il 30 per 100 nell'essenza.
Guttaperca	0,00	Non se ne scioglie punto.

Essenza dell'eucalyptus fissilis. — Somiglia d'assai a quella dell'*eucalyptus fabrorum*. Ha colore giallo rossigno pallido, odore soave, aggradevole, sapore consimile ma che raschia in gola. Il suo peso specifico è di 0,903 a 15°. Bolle a 178°, crescendo gradatamente la temperatura fino a 198°.

È un buon dissolvente delle resine, ma non si fecero esperienze per conoscere in quali proporzioni le disciolga.

Essenza dell'eucalyptus odorata. — Ne furono esposti due campioni; quello del n° 1 aveva il peso specifico di 0,889, col punto di bollitura a 170°, crescente fino a 198°. Ha colore giallo pallido e che tira al verdognolo. È limpida, di odore aromatico canforato, di sapore aggradevole, come quello del *fissilis*, tranne che è più dolce. In lampada arde di fiamma alquanto meno bella di quella delle essenze dei petrolii americani.

Il campione del n° 2 aveva il peso specifico di 0,992, col punto di bollitura a 157°, ma crescente a poco a poco fino a 180°. Trattandola coll'iodio reagì come l'essenza dell'*amygdalina*. Facendola ardere nella lampada, diede una fiamma bianca, splendidissima, bruciando con molta regolarità.

Essenza dell'eucalyptus Woollsii. — È di consistenza oleosa; ha sapore aromatico, fresco, un tantino pungente; odore gradevole e canforaceo. Il suo peso specifico sale a 0,940; comincia a bollire a 193° e il termometro ascende fino a 215°. Facendone cadere una gocciola sulla carta, vi lascia una macchia indelebile e translucida, d'onde può argomentarsi che contiene una resina in soluzione.

Brucia in lampada con fiamma chiara, d'intensità inferiore a quella delle essenze dei petrolii d'America.

Essenza dell'eucalyptus rostrata. — Ne furono esposti due campioni, uno di colore ambraceo rossigno, e l'altro di un giallo pallido.

Liquido del peso specifico di 0,918, avente il sapore e l'odore dell'essenza dell'*eucalyptus odorata*. La più colorata bolliva a 180°; la meno, o giallo-pallida, a 138°. Evaporatane una parte fino al quarto del volume primitivo, si rapprese quasi a gelatina, quando fu raffreddata fino a 0°, senza tuttavolta perdere di sua trasparenza. Arde benissimo.

Digitized by Google

Essenza dell'eucalyptus viminalis. — Liquido di colore verde giallognolo pallido, di odore sgradevole ma poco forte e poco pungente. Pel sapore somiglia all'essenza dell'*odorata*. Ha il peso specifico di 0,921, ed il punto di bollitura a 155°, che cresce a 182°. Arde benissimo nella lampada.

Essenze dei melaleuca.

Insieme colle essenze degli eucalipti furono esposte anche dalle colonie inglesi dell'Australia altre essenze derivanti da piante del genere *melaleuca;* e poichè corrono non poche somiglianze tra queste e quelle, e la loro storia si connette per quanto risguarda alle applicazioni industriali che se ne possono fare, perciò crediamo più utile di qui riferirne, di quanto riportarci alla lettera *M*, come vorrebbe l'ordine dell'Opera presente.

Essenza di melaleuca linarifolia. — Dalle foglie di questo arboscello si ritraggono quantità ragguardevoli di essenza, poichè da 100 chilogrammi di foglie e ramoscelli freschi si ottenne chil. 1,750 di un liquido fluidissimo, mobile, di colore giallo paglierino, di odore piuttosto aggradevole che ricorda quello dell'essenza di caieput, meno aromatico tuttavolta e meno piccante. Possiede sapore tutto suo proprio e che piace al palato (in ciò differendo dalle altre essenze tutte già descritte) e che pel sapore si approssima al macis od alla noce moscada, con un certo sentore di menta, il quale è comune, più o meno, a tutte le essenze delle mirtacee. Ha il peso specifico uguale a 0,903; il punto di prima ebollizione a 175° ed il più elevato a 187°. Arde benissimo nella lampada, se non che pel potere illuminante sta al dissotto alquanto ad un buon cherosene.

Essenza di melaleuca curvifolia. — Ha consistenza oleosa, colore ambraceo, e lascia una macchia translucida sulla carta, come fa l'essenza dell'*eucalyptus Woollsii*. Il suo peso specifico si ragguaglia a 0,938; il primo punto di bollitura è a 184°, che poi cresce fino a 209°. Ha sapore non ispiacevole, che somiglia a quello dell'essenza di caieput, e scioglie ottimamente le sostanze resinose.

Essenza di melaleuca Wilsonii. — Si ritrae in poca copia. È di colore giallo pallido, e somiglia per l'odore a quella di *melaleuca curvifolia*. Ha sapore pungente, diffusibilissimo, ed il peso specifico =0,925.

Essenza di melaleuca ericifolia, od albero del tè dei coloni. — Arboscello acquatico, copiosissimo nella Tasmania e nella Nuova Galles del Sud. L'essenza che se ne ottiene quasi non si differenzia da quella di caieput, che si estrae nelle isole Molucche dal *melaleuca leucodendron*. Ha colore giallo pallidissimo, odore di caieput, ma un po' meno gradevole; sapore amaro, canforato, cui segue un senso di freschezza come nella menta piperita. La sua somiglianza, pel sapore e per l'odore, alla canfora è tuttavolta meno manifesta che non sia nell'essenza di caieput. È un liquido ben scorrevole, ma non tanto mobile come sono le altre essenze; il suo peso specifico varia da 0,899 a 0,902 a 15°; comincia a bollire a 149° e sale fino a 184°. È difficile da essere accesa quando è versata in recipiente piatto, come fanno le altre essenze descritte; in lampada arde benissimo, con fiamma densa e bianca, priva di odore e di fumo. Scioglie le resine, e quale ne sia il potere solvente apparisce dal quadro che segue.

Quadro della solubilità, a temperatura ordinaria, delle sostanze resinose nella essenza del melaleuca ericifolia.

Nome delle sostanze resinose	Grammi sciolti in un litro di essenza	Osservazioni
Canfora	943,40	Soluzione fluida, limpida, perfettamente satura a 21°.
Mastice	763,70	Solubilissimo, e forma una soluzione vischiosa ed acre.
Gomma kauria	509,10	La gomma kauria vi si scioglie con agevolezza; la soluzione è limpida e vischiosa, di colore giallo-rossigno pallido e limpida.
Sandracca comune	434,27	Soluzione perfetta, alquanto più fluida della precedente, ma più densa di quella del mastice.
Gomma di *grass-tree* . .	324,44	È solubile compiutamente nell'essenza, e fornisce un liquido rosso molto cupo, più denso di un olio.
Animè	50,90	Questa resina non vi è solubile per intero a temperatura comune, nè si scioglie nell'essenza che poco più della metà per ottenere la soluzione accennata. La parte indisciolta rimane in massa gelatinosa e di ampio volume.

Digitized by Google

Segue il *Quadro della solubilità, a temperatura ordinaria, delle sostanze resinose nella essenza di* melaleuca ericifolia.

Nome delle sostanze resinose	Grammi sciolti in un litro di essenza	Osservazioni
Gomma lacca	47,42	La parte disciolta forma un liquido ambraceo cupo, translucido, di consistenza oleosa; nell'operare fa d'uopo che la lacca sia in grande esuberanza e ridotta in polvere fina.
Copale n. 2°	40,93	La copale è rapidamente intaccata dall'essenza, ma una parte solo, cioè il 56 per 100 all'incirca, vi si discioglie. La porzione indisciolta rimane nuotante nel liquido in istato gelatiniforme e di translucidezza.
Guttaperca	0,60	L'essenza di *melaleuca ericifolia* non ha potere sciogliente sulla guttaperca.

Essenza di melaleuca uncinata. — È di colore verde, somigliantissima per questo riguardo a quella di caieput, ma pel sapore non differisce dalle altre essenze delle melaleuche. Nell'odore si accosta alla ericifolia, tranne che sente alquanto la menta piperita.

Essenza di melaleuca genistifolia. — Essenza di colore giallo-verdognolo pallido, di odore e sapore più blandi che quelli delle altre essenze delle melaleuche.

Essenza di melaleuca squarrosa. — Colore verde: somiglia alle essenze della uncinata e della ericifolia, con sapore sgradevole e sciocco.

Reattivi come operano sulle essenze degli eucalipti e dei melaleuca.

Corrono tali e tanti rapporti di somiglianza tra le diverse essenze descritte, che non fu possibile di scoprire contrassegni particolari per ciascuna, e bastevoli perchè i chimici possano discernerle con sicurezza, e determinare, da un campione, da quale origine derivi ciascuna. Se da un lato ciò non aggrada alla scienza, dall'altro lato poco importa per le applicazioni industriali, come sarebbe per la fabbricazione delle vernici e l'uso nella illuminazione, rispetto a che si comportano in modo poco diverso.

Frattanto si dirà in generale in qual modo si comportino coi reattivi principali.

Coll'acido solforico, a temperatura comune, anneriscono a poco a poco, e il grado d'imbrunimento varia a norma della essenza; in qualsivoglia caso, a termine della reazione, il colore assunto è quello di un bruno intenso. Applicando il calore i mutamenti si fanno più rapidi; l'acido è decomposto, si svolge gas solforoso, e l'essenza si converte in una massa carbonosa, d'onde l'acqua estrae una materia che la rende sì bruna da parere quasi nera.

L'*acido nitrico* vi opera lentamente a freddo; quando è concentrato v'ingenera tinte varie, dal bruno all'olivo, al porpora, al viola ed al grigio. Se vi si aggiunge acido solforico del commercio o si usa l'acido nitrico scaldato fino in prossimità del punto di bollitura, la reazione succede violentissima. Si svolgono vapori rutilanti, e l'essenza si converte in una materia resinosa bruna, di odore pungente, dura, fragile, capace però di farsi plastica come la pece, solubile nell'alcole e nell'etere, fusibile a temperatura moderata, infiammabile, con proprietà acide ben manifeste, salificabile dalle basi, e le cui soluzioni alcoliche arrossano il tornasole.

L'*acido cloridrico* aggiunto semplicemente a queste essenze non v'induce effetti ben distinti; se non che non può dirsi di più, non essendo stata studiata l'opera di questo reattivo colla necessaria profondità.

L'*iodio* si comporta, dal più al meno, con tutte come fu già avvertito per l'essenza dell'*eucalyptus amygdalina*.

Il *sodio* fatto cadere in una di queste essenze ne svolge bolle gasose istantanee che salgono alla superficie, e la reazione diventa più vivace coll'inalzare la temperatura; nondimeno è da notare che non si manifesta tanto gagliarda come fu osservato per altre essenze, ad esempio quella di garofani. Frattanto l'essenza si combina colla soda che si va formando, e ingenera un liquido bruno, d'onde l'acqua separa la materia colorata che si formò, acquistandone le reazioni alcaline.

La *potassa* solida ed una *soluzione alcolica di potassa* operano in modo uguale, per quanto cioè spetta alla formazione della materia bruna.

Da quanto esponemmo pare che tali essenze contengano de' componenti ossigenati, con una specie di canfora in soluzione, e forse con un idrocarburo liquido, diverso per ciascuna varietà di essenza.

E già il Cloez esaminando l'essenza dell'*eucalyptus globulus* n'estrasse l'*eucaliptolo*, principio ossigenato, insieme con altri olii volatili (*vedi* EUCALIPTOLO).

Frattanto, per ciò che spetta alla loro origine e qualità principali, ne diamo il riassunto nel quadro che viene appresso.

Digitized by Google

Tavola della origine, quantità raccolta, peso specifico, punto di ebollizione e potere illuminante delle diverse essenze degli eucalipti *e del* melaleuca.

Genere e specie che hanno fornito l'essenza	Derivazione dell'essenza	Tempo della raccolta delle foglie e dei ramoscelli	Quantità di essenza per 1000 p. di materia resinosa	Peso specifico a 15°,56 cent.	Gradi di temperatura del punto di ebollizione	Potere illuminante, paragonato a quello della fiamma del kerosene, considerato = 1000	Colore della fiamma, essendo bianca quella del kerosene	Materiali d'onde furono estratte le sostanze
Genere Eucalyptus			Grammi					
Amygdalina N° 1 .	Victoria e Tasmania	settembre	3781	0,881	da 165 a 188°	0,849 (1)	gialla	Foglie e ramoscelli freschi
» N° 2 .	Ballaarat	id.	1953	0,907	155 a 191°	1,028	bianca	Foglie seccate all'ombra
Oleosa	Murray-district	gennaio	1250	0,911	161 a 177°	1,080	id.	Foglie e ramoscelli freschi
Sideroxylon	Bendigo	dicembre	1055	0,923	154 a 178°	1,090	bianchissima	Foglie fermentate
Goniocalyx	Dandenong	novembre	1000	0,920	152 a 174°	1,098	id.	Foglie e ramoscelli freschi
Globulus N° 1 . .	Port Phillip	marzo	»	0,919	143 a 175°	1,086	id.	Foglie fresche
» N° 2 . .	Melbourne	aprile	782	0,917	149 a 177°	1,048	id.	Foglie fresche
Corymbosa	East Gipps-Land	dicembre	781	0,881	»	1,004	gialla (2)	Foglie e ramoscelli avariati
Fabrorum	Dandenong	settembre	500	0,890	171 a 194°	0,870	id. (3)	Foglie fresche
Fissilis	id.	id.	500	0,903	178 a 198°	0,908	giallognola	id.
Odorata N° 1 . . .	Port Phillip	agosto	43,13	0,889	170 a 198°	0,850	gialla	id.
» N° 2 . . .	id.	id.	260	0,922	157 a 180°	1,158	bianchissima	id.
Woollsii	East-Gipps-Land	gennaio	212,5	0,940	193 a 215°	0,967	id.	Foglie un po' avariate
Rostrata N° 1 . . .	Port Phillip	luglio	65	0,918	»	0,985	bianca	Foglie fresche
» N° 2 . . .	id.	id.	97,5	0,918	138 a 180°	0,942	giallognola	id.
Viminalis	id.	agosto	40,72	0,921	155 a 182°	1,082	bianca	Foglie e ramoscelli freschi
Genere Melaleuca								
Linarifolia	Melbourne	gennaio	1750	0,903	175 a 187°	0,982	bianca	Foglie e ramoscelli freschi venuti da lontano
Curvifolia	Port Phillip	novembre	369	0,938	184 a 209°	1,031	id.	Foglie e ramoscelli freschi
Ericinifolia N° 1 .	id.	ottobre	313	0,902	149 a 184°	1,017	id.	id.
» N° 2 .	id.	id.	85,63	0,899	154 a 187°	1,076	id.	id.
Wilsonii	Wimmera	dicembre	250	0,925	»	1,094	bianchissima	Foglie e ramoscelli freschi venuti da lontano
Uncinata	Melbourne	novembre	109	0,920	»	1,075	id.	Foglie e ramoscelli freschi
Genistifolia	id.	gennaio	78,13	»		»	»	id.
Squarrosa	Gipps-Land	dicembre	39,38	»		»	»	Foglie e ramoscelli secchi

(1) Il potere illuminante della fiamma si ottenne paragonandolo a quello di una lampada da kerosene a stoppino piatto di 16 millim. di lunghezza, e che consumava 2 gr. del kerosene di prima qualità d'America. (2) Fiamma che tendeva a mandar fumo. (3) Fiamma che lievemente tendeva a dilatarsi ed a fumeggiare.

Digitized by Google

Rispetto alla quantità di essenza raccolta per ciascuna pianta, è da considerare che per quanto si procedesse con somma diligenza, tuttavolta non si può dire che i risultati siano di una costanza assoluta, dovendosi tener conto dell'età, luogo, esposizione, tempo della raccolta delle foglie, influenze climateriche, e mescolanza più o meno grande delle foglie coi ramoscelli.

Per istabilire poi un termine di confronto fra le proporzioni dei prodotti ottenuti dalle piante dell'Australia che forniscono essenze, e quelle degli altri paesi in cui si sogliono distillare le foglie secche per estrarne gli olii volatili, fu determinato con esattezza quanto di peso perdono le foglie degli eucalipti nel farle seccare all'aria libera.

E. *amygdalina* . .	50	per 100 di perdita
» *globulus* . .	50	
» viminalis . .	41	
» rostrata . . .	50	

Queste essenze poi che danno fiamma gialla o giallognola possono essere migliorate con una mescolanza adatta di altre essenze che diano fiamma più pura, o modificando la forma delle lampade. Comunque sia circa all'uso da farne come liquidi da illuminazione, non è dubbio che posseggono tutte le proprietà occorrenti per la illuminazione artificiale, e sì per la sicurezza che per l'efficacia sono paragonabili ai migliori keroseni, con questo di più, che hanno odore più gradevole, e non lasciano macchie sulla carta o sugli abiti. Nulla si conosce peranco di ben preciso a quanto salga la spesa di estrazione, perchè si possa dichiarare che sostituiscano economicamente l'olio, il kerosene, la nafta, il canfino, ecc.

In ordine poi alla loro facoltà dissolvente per le materie resinose, è da riflettere che, quantunque non intacchino nè sciolgano a freddo quelle che sono più repugnanti alla soluzione, ciò non toglie che non valgano allo scopo qualora si facciano fondere in prevenzione dette materie resinose, come fanno comunemente i fabbricanti di vernici.

La gutta perca, sebbene non vi si sciolga punto a temperatura ordinaria, nondimeno vi s'incorpora quando si procede per digestione a caldo, sebbene poi se ne rideponga in forte proporzione allorchè la soluzione si raffredda o rimane in quiete per qualche tempo. Ma vi ha una particolarità, tutta speciale per le dette essenze, e che è di non piccola importanza, rispetto alle materie resinose, ed è quella di sciogliere la gomma kauria fossile, ossia la *dammara australe* (*vedi* DAMMARA) della Nuova Zelanda, poichè fino ad ora non era di grande importazione, quantunque si comperi al prezzo di 250 a 300 lire per tonnellata, a cagione della somma malagevolezza di poterla disciogliere. Valendosi delle essenze di Australia, si può sciogliere, come vedemmo in addietro, ed, ottenutane la soluzione, si può diluire fino a che piaccia, coll'alcole quasi assoluto, coll'etere e col cloroformio, senza che avvenga precipitato. La essenza di trementina può essere eziandio adoperata per la diluzione ma non oltre il 30 per 100; cercando di crescere la dose fino al 50 per 100, in allora si forma un precipitato, come avviene coll'alcole comune, la benzina, l'olio di lino, le essenze o gli olii di litantrace.

La soluzione di sandracca può essere eziandio diluita coll'alcole concentrato; ma l'essenza di trementina e l'olio di lino la fanno deporre. La soluzione di asfalto è precipitata dall'alcole, mentre coll'essenza di trementina nulla si ha da temere. Per lo contrario, quella della gomma *grass-tree* si può diluire senza timore coll'alcole, mentre l'essenza di trementina e l'olio di lino fanno l'effetto di precipitarla. La soluzione di mastice non si altera diluendola con tutti i solventi comuni delle resine; tuttavolta quando si usa l'alcole o si eccede nella quantità il liquido s'intorbida per una precipitazione parziale.

Allo scopo di sperimentare la durata delle vernici preparate colle essenze degli eucalipti e delle melaleuche, si fecero molteplici prove, spalmandone superficie diverse, in confronto sempre con vernici di riputazione notoria, tenendole esposte in luoghi aperti, altre in luoghi chiusi, parte al sole, parte all'umido ed all'ombra, ed i risultati ottenuti paiono discreti.

Si fecero eziandio varii assaggi per conoscere se taluna di esse, quelle cioè di odore più gradevole, potessero tornare utili nella profumeria, per aromatizzare saponi, polveri, ecc., e si giudicò che in qualche caso se ne potrebbe ritrarre utile partito.

EUCALIPTO (*profum.*). — Fra le diverse specie degli eucalipti è molto apprezzato in profumeria l'*eucalyptus citriodora* od *albero a gomma di cedro*. Quando se ne schiacciano le foglie, se ne svolge un odore delizioso di cedro, che fu paragonato da taluno a quello del balsamo, da altri a quello dell'abrotano o cedronella. Le foglie secche chiuse in sacchettini o sparse tra la biancheria le trasfondono un odore gradevole, e l'essenza pura può servire per composizioni aromatiche.

Il dottore Bennett ottenne da 1chil.,700 di foglie secche della citrodora 11gr.,5 di essenza pura e scolorita.

EUCALIPTOLO (*chim. gen.*). — L'*eucalyptus globulus*, bell'albero della Tasmania, in Australia, che raggiunge talvolta l'altezza di 80 a 100 metri, è acclimato al presente in Provenza, in Italia, nella Spagna, nelle isole del Mediterraneo ed in Algeria. Le sue foglie sono ricche di un olio volatile aromatico, e Cloez n'ottenne 275 grammi di essenza distillando 10 chilogr. di foglie fresche con acqua, e

Digitized by Google

489 grammi distillando 8 chilogr. di foglie secche. Dalle foglie perfettamente secche, derivate da Melbourne, ne ottenne assai meno, circa la metà che ritrasse dalle foglie fresche.

L'essenza che raccolse dalle foglie nei diversi stati si mostrò sempre uguale. È un liquido fluidissimo, colorato appena, di odore aromatico somigliante a quello della canfora. Scaldato in apparecchio distillatorio cominciò a bollire a 170°; indi il termometro salì con rapidità a 175°, rimanendo poi stabile fino a che passò la metà circa del prodotto; d'allora in appresso un'altra parte dell'essenza distillò tra 188 e 190° ed era un miscuglio di parecchi olii essenziali; scaldando di più ne venne un poco di altro prodotto volatile, a temperatura di oltre 200°.

Il liquido che distillò tra 170 e 178° non era chimicamente puro; onde a purificarlo fu d'uopo tenerlo in contatto colla potassa in pezzetti, e successivamente col cloruro di calcio fuso. In appresso rettificandolo ne risultò un liquido fluidissimo, incoloro, che bollì regolarmente a 175°, a cui Cloez diede nome di *eucaliptolo*.

È un liquido più leggiero dell'acqua, della densità di 0,905 a 8° c., che svia a destra il piano di polarizzazione della luce. Il suo vapore ha sapore fresco e gradevole; è poco solubile nell'acqua, solubile compiutamente nell'alcole, e la soluzione alcolica quando è diluitissima piglia fragranza di rose.

La densità del suo vapore fu trovata $=5,92$; la densità teorica per la formola $\frac{C^{12}H^{20}O}{2}$ sarebbe $=6,22$.

Per la composizione corrisponde a $C^{12}H^{20}O$.

L'acido nitrico ordinario lo intacca lentamente, e ingenera una tenue quantità di un acido cristallizzabile e non azotato. Distillato con acido fosforico, si scalda a poco a poco e dà origine ad un carburo di idrogeno liquido, della densità di 0,836 a 12°, che bolle a 165°, ed ha per formola $C^{12}H^{18}$. È l'*eucaliptene*, insieme al quale si produce un secondo idrocarburo liquido, che bolle al di sopra di 300° e che gli è polimero.

L'eucaliptolo assorbe il gas acido cloridrico, formando una massa cristallina imbevuta di un liquido violaceo, dalla quale mescolanza si svolgono in breve dei vapori acidi, con successivo scoloramento della materia, e separazione d'acqua acida e di un idrocarburo che sembra identico coll'eucaliptene.

L'eucaliptolo, da quanto si è detto, pare un omologo della canfora. Tuttavolta, in tale supposto, paragonato colla canfora, dovrebbe avere il punto di ebollizione a 242°, mentre in vero non lo ha che a 165°, cioè 77 gradi più basso.

EUCALYPTUS (*chim. gen.*). — Genere di piante che cresce nell'Australia, una specie delle quali quando è distillata con acqua fornisce un olio volatile che rassomiglia all'essenza di caieput. Da certe specie si raccoglie la così detta manna d'Australia, la quale è una materia zuccherina in massa granulare, bianca, facilmente friabile, in cui Johnston trovò il melitoso, che è uno zucchero cristallizzabile, il quale seccato all'aria ha la formola $C^{12}H^{22}O^{11},H^2O$ ossia è identico per composizione collo zucchero d'uva.

Berthelot, che esaminò posteriormente la manna d'Australia, vi riscontrò la detta materia zuccherina, avente la composizione uguale col glucosio, a cui somiglia eziandio per molte reazioni. Egli tuttavolta la considerò siccome una combinazione di glucosio con una sostanza isomerica, l'*eucalina* (*vedi*).

L'*eucalyptus resinifera* è un albero di alto fusto, che cresce nella Nuova Olanda e nell'isola di Diemen. Appartiene alla famiglia delle mirtacee ed alla tribù delle leptospermee. Se ne estrae un sugo che scola naturalmente dall'albero e indurisce sul tronco come fa una gomma; ma facendo incisioni nella corteccia se ne può avere una quantità assai più considerevole, tanto che il White affermò che da una sola pianta ne ritrasse 227 litri. Quando indurì sull'albero è in masse irregolarissime, dure, compatte, composte di lagrime sottili, contorte, agglutinate e quasi confuse insieme. Tali masse sono nere ed opache alla superficie; vitree, trasparenti e di un rosso cupo nell'interno, inodore, di una certa tenacità, difficilmente polverizzabili in polvere rosso-bruna. Poste in bocca si attaccano ai denti e svolgono un sapore un po' astringente; macerate nell'acqua si gonfiano e divengono molli e gelatinose; si sciolgono per intero nell'acqua bollente e la soluzione acquosa è precipitata dall'alcole.

Dalle esposte proprietà risulta che il succo dell'*eucalyptus resinifera* non è di natura resinosa come si era creduto, e sembra piuttosto che derivi da un miscuglio di gomma con una materia rossa analoga alla gomma Kino.

Si usa vantaggiosamente contro la diarrea e la dissenteria.

EUCHEMA SPINOSUM (*chim. gen.*). — Oudemann lo sottopose all'analisi e non vi riscontrò che i soliti componenti di tutte le altre piante.

EUCLASIA (*chim. miner.*). — Questa splendida specie minerale, adoperata ancora come gemma, si trova in cristalli monoclini spesso nitidi e riccamente modificati, con facili sfaldature che li rendono fragilissimi, con lucentezza vetrosa, quasi perlacea sopra talune faccette, raramente incolori, generalmente verdognoli o azzurrognoli, ovvero di colore giallo pallido. Doppia rifrazione energica. Durezza $=7,5$; peso specifico 3,098. Al fuoco, dopo forte calcinazione si gonfia e fonde in smalto bianco; nel borace si fonde con effervescenza. È inattaccabile dagli acidi. Analisi di Damour:

Digitized by Google

SiO^2	41,63
Al^2O^3	34,07
GlO	16,97
CaO	0,14
FeO	1,03
SnO	0,34
H^2O	6,04
F	0,38

Si trova l'euclasia, in certa copia, in un cloroschisto topazifero a Villa-Rica, nel Brasile; verso il 1858, nelle sabbie aurifere della regione sud degli Urali, se ne trovarono numerosi cristalli.

EUCOLITE ed **EUDIALITE** (*chim. miner.*). — Le due sostanze minerali così denominate si rassomigliano generalmente tanto, da potersi riguardare come due varietà di una medesima specie.

Ambedue sono romboedriche, ed un romboedro di 73°,30′ è la forma primitiva di ambedue. Ma nell'eudialite si osservano numerose modificazioni, mentre l'eucolite presenta quasi sempre il prisma a base esagonale prevalentissimo. Ambedue possiedono una facile sfaldatura prevalente; ma nell'una essa si compie in direzione affatto diversa da quella dell'altra; l'asse ottico è *positivo* nell'eudialite, *negativo* nella eucolite.

Sono translucide, trasparenti se in tenui laminette; colore rosso di pesco carico, o bruno rossastro; la polvere è bianca. Durezza = 5...5,5; peso specifico 2,84...2,95.

Al cannello fondono facilmente, ribollendo, in vetro bolloso, verde carico. Nel sale di fosforo la silice si gonfia considerevolmente. Sciolgonsi con rapidità negli acidi, con produzione di molta silice gelatinosa.

I. *Varietà Eudialite di Groenlandia*, analisi di Stromeyer; II. *Varietà Eudialite* c.s., analisi di Damour; III. *Varietà Eucolite di Norvegia*, analisi di Scheerer; IV. *Varietà Eucolite* c.s., analisi di Damour.

	I.	II.	III.	IV.
SiO^2	52,48	50,38	47,85	45,70
ZrO^2	10,90	15,60	14,05	14,22
TaO^5	—	0,35		2,35
CaO	10,14	9,23	12,06	9,66
Na^2O	13,92	13,10	12,31	11,59
FeO	6,86	6,37 Fe^2O^3	8,24	6,83
MnO	2,57	1,61	1,94	2,35
CeO	»	»	2,98 Ce^2O^3	2,49
LaO	»	»	»	1,11
Cl	*1,00	1,48	»	1,11
H^2O	1,80	1,25	0,94	1,83
	99,71	99,37	100,37	99,24

L'eudialite si rinviene nel gneiss di Kangerdluarsuk in Groenlandia; l'eucolite si è trovata fin ora soltanto nella sienite zirconifera di Brevig in Norvegia.

EUCROICO ACIDO (*chim. gen.*). — Fu scoperto da Woehler, e studiato successivamente da Schwarz. Laurent e Gerhard lo considerarono come acido melammico (*vedi* MELAMMICO ACIDO).

EUCROITE (*chim. miner.*). — Bellissima specie minerale costituita da arseniato idrato di rame; cristallizza in prismi ortorombici, con varie modificazioni. Ha lucentezza vetrosa, un magnifico colore verde smeraldo, è diafana o translucida. Durezza = 3,5...4, peso specifico 3,389.

Si trova nei micaschisti quarzosi di Libethen (Ungheria), talvolta in cospicue cristallizzazioni che imitano la dioptasia. Deve il suo nome al suo bel colore. Analisi di Turner:

As^2O^5	32,02
CuO	47,85
H^2O	18,80
	98,67

È isomorfa coll'adamite, coll'olivenite e colla libethenite, formando un gruppo assai naturale nella tribù dei fosfati e degli arseniati minerali.

EUDIOMETRO (*chim. gen.*). — Strumento col mezzo del quale si fa l'analisi dei miscugli gasosi, valendosi di reazioni opportune, mediante le quali uno dei gas è trasformato in un composto condensabile, ovvero è assorbito e reso fisso.

Trattando in quest'Opera dell'aria, fu detto con quali mezzi eudiometrici vi si determini l'ossigeno, riportando il metodo con cui l'ossigeno si converte in acqua valendosi dell'idrogeno, ovvero è assorbito mediante il fosforo o l'idrato di protossido di ferro. Allorchè si parlerà dei gas, ivi pure sarà esposto per quali processi eudiometrici si giunga successivamente ad eseguirne l'analisi (*vedi* GAS [ANALISI DEI]).

In questo luogo ci restringeremo a descrivere i mezzi eudiometrici per la fissazione dell'ossigeno coi reattivi assorbenti, i quali non furono indicati nei luoghi che abbiamo citati.

I reattivi assorbenti liquidi posseggono il vantaggio di essere di azione sollecita, e devono essere concentrati abbastanza affinchè ne torni sufficiente un piccolo volume a produrre l'effetto. Qualora fossero diluiti s'incorrerebbe nel rischio di commettere dei gravi errori per quei gas che i liquidi stessi contengono in soluzione. E anzi talvolta occorre di provocare l'uscita dei gas disciolti prima di far agire il reattivo sul gas da analizzare, e a quest'intento si dibatte più volte il reattivo con una tenue quantità del gas da analizzare, affinchè siano espulsi quelli che tiene in soluzione.

È da avvertire che non conviene mai che si introducano reattivi nell'eudiometro a combustione, e perciò gli assorbimenti si devono operare a parte, entro

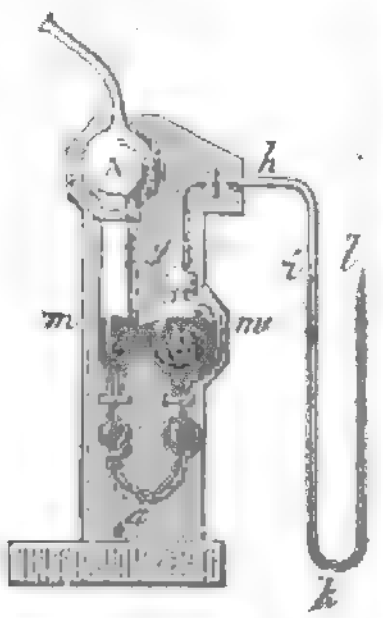
Digitized by Google

campanella graduata; somigliante a quella che si usa per la misura dei volumi (fig. 243). È utile che la bocca della campanella sia lievemente incurvata ed abbia un beccuccio, poichè con tale disposizione si riesce più agevolmente a travasare il gas misurato.

Quando si vuole sottoporre un gas all'azione degli assorbenti, si prende la campanella piena di mercurio ed in bagno idrargiro-pneumatico, si empie di un dato volume del gas, indi vi si introduce il reattivo col mezzo di una pipetta il cui estremo è piegato ad uncino. Si accelera l'assorbimento e si rende rapidissimo agitando più volte il gas col reattivo. Cessato l'assorbimento, si osserva fino a qual punto il liquido sia asceso, e dalla quantità di volume diminuito si conosce quanto del gas fu sottratto dal reattivo assorbente. Dato poi il caso che il liquido fosse vischioso e perciò non si potesse leggere con esattezza il limite a cui esso si inalza, si dovrà misurare il residuo gasoso sull'acqua, trasportando la campanella entro un bacino pieno d'acqua, lasciando cadere il mercurio e la soluzione alcalina, indi travasando il gas in campanella divisa in quarti di centimetro cubo e di graduazione esatta. Allorchè il gas avrà assunta la temperatura dell'acqua, si terrà la campanella verticale, facendo coincidere il livello interno con quello dell'acqua esterna, e si noteranno il volume occupato dal gas, la sua temperatura che è quella dell'acqua e la pressione barometrica nell'atto dell'osservazione.

Fig. 243.

Fig. 244.



Notano gli autori che si deve cansare, per quanto sia possibile, di eseguire le misure sull'acqua, poichè non si riesce mai a quell'esattezza che si attinge in bagno di mercurio. Per togliere gl'inconvenienti che risultano dall'introduzione dei liquidi nei tubi graduati, si usa la pipetta a gas immaginata da Ettling (fig. 244), la quale consta di due bolle maggiori A e B, nella seconda delle quali B è contenuto del mercurio, ed il reattivo liquido che vi galleggia al di sopra, mentre la parte del braccio curvo *i*, *k*, *l* è piena del detto metallo. L'aria non può introdursi in contatto del reattivo, perchè vi si oppone tanto il mercurio del braccio sottile, quanto quello di cui è piena la bolla B e che sale fino ad *m'*. Il gas, dopo che fu misurato nel bagno idrargiro-pneumatico, si fa entrare nella pipetta per via di aspirazione, che si fa ponendo la bocca dal lato della bolla A in modo che il metallo salga il più alto possibile in detta bolla, chiudendo rapidamente la pipetta con un dito, che poi si discosta a poco a poco affinchè il mercurio ridiscenda al posto di prima. Avvenuto l'assorbimento, si farà ripassare il gas rimanente nella campanella graduata per misurarlo di nuovo, e non si avrà nè perdita, nè aumento di volume nella doppia operazione.

Tuttavolta è qui da notare che, per quanto si proceda colle debite precauzioni, non si può evitare lo sconcio che il liquido non esali dei vapori, la cui tensione non può essere determinata con esattezza. Affine di togliere una tale cagione di errori nelle analisi di somma precisione, Bunsen propose di non valersi dei reattivi disciolti, e di preferire i medesimi (quando si possa) in istato solido, poichè si possono intromettere nel tubo eudiometrico ed esserne ritolti con agevolezza. La forma meglio adatta pei reattivi assorbenti solidi è quella di pallottoline che si fermano all'estremo di un filo di platino, ed è facile ridurre in pallottole la potassa, il fosforo, il cloruro di calcio e parecchie altre sostanze. Qualora poi il reattivo fosse liquido per sua natura, si dovrà inzupparne od una pallottola di coke, o di carta pesta. Nell'uso dei reattivi in pallottole l'estremo libero del filo metallico che sostiene la pallottola assorbente non deve mai emergere dal mercurio ed essere in contatto dell'aria, poichè se ne introdurrebbe una tenue quantità ed altererebbe la composizione della mescolanza.

Reattivi assorbenti. — Descriveremo questi diversi reattivi, fatta eccezione del fosforo e dell'idrato di protossido di ferro, dei quali si parlò a pag. 479 e 480 del vol. II di quest'Opera.

Processo eudiometrico di Graham. — Graham propose di adoperare il solfito basico di protossido di rame o di ammoniaca preparandolo con una corrente di gas acido solforoso in una soluzione fredda di solfato ammoniacale di rame. Il solfito precipita in forma di una polvere granulosa; si fa sciogliere nell'ammoniaca, e in tale stato assorbe rapidamente l'ossigeno e fornisce buoni risultati analitici.

Reattivo di Lassaigne. — Si introducono in bottiglietta 3 o 4 grammi di tornitura di rame, vi si versa dell'acqua distillata fino a mezzo della capacità, indi si empie esattamente con una soluzione concentrata di ammoniaca. Si chiude con turacciolo smerigliato, si capovolge nella tinozza ad acqua, os-

Digitized by Google

servando la precauzione che la tornitura di rame non si depunga sull'orifizio della bottiglia. Si misura in campanella graduata e piena d'acqua un dato volume d'aria, si stura la bottiglia sotto l'acqua, e col mezzo di un imbutino di vetro vi si travasa l'aria misurata. Ciò eseguito, si tura di nuovo la bottiglia, si toglie fuori dalla tinozza e si agita di continuo per 8 o 10 minuti. Il liquido ammoniacale passa all'azzurro che va sempre più oscurandosi, raggiungendo in breve il massimo dell'intensità quando si adoperarono da 15 a 20 c. c. di aria. In appresso il colore va indebolendo a poco a poco allorquando tutto l'ossigeno fu assorbito, e la decolorazione successiva è un indizio del termine dell'operazione. Il fenomeno dipende da ciò che il rame in eccedenza agisce sul biossido di mercurio formatosi e sciolto nell'ammoniaca, convertendolo in protossido incoloro.

Raggiunto il detto limite dell'esperienza, si travasa il residuo gasoso nella campanella graduata per determinarne il nuovo volume. Lassaigne esperimentando il suo processo trovò che il volume dell'azoto residuo crebbe costantemente di 2 o 3 decimi di grado, rispetto a quello che si ottiene valendosi del fosforo come di assorbente eudiometrico.

Reattivo eudiometrico di Liebig. — Consiste in una soluzione alcalina di acido pirogallico, con eccesso di alcali (si adopera a quest'effetto la potassa), in cui l'acido pirogallico acquista una potenza straordinaria di assorbire l'ossigeno. Si può introdurre la soluzione del pirogallato nella campanella graduata contenente il gas da analizzare, supposto che contenga ossigeno: ma torna meglio giovarsi della pallottola di carta stemperata e maciullata coi diti, che si ottiene macerando carta bibula nell'acqua, finchè siasi disfatta, indi collocando l'estremo del filo di platino entro stampo apposito, le cui due metà sono legate fortemente insieme, in modo da rimanere unite. Si empie il cavo dello stampo con tanto di pasta di carta quanto ve ne può capire, premendovela ben bene, poi si secca in bagno di sabbia. La bolla di carta rimane fissa sul filo di platino e ne forma capocchia. S'immerge poscia in soluzione satura di pirogallato di potassa, e quando n'è imbevuta si trasporta immediatamente nella campanella contenente il misto gasoso. L'assorbimento non procede troppo celere, ed è talvolta necessario di estrarre la pallottola dall'eudiometro, saturarla per una seconda volta di pirogallato, e reintroduria nell'eudiometro stesso.

Boussingault, Cloez e Calvert avrebbero osservato che col mezzo descritto una certa quantità di ossigeno è convertita in ossido di carbonio, quantità la quale salirebbe dai 3 ai 4 per 100 quando l'assorbimento si compie in un'atmosfera di ossigeno puro, mentre nell'aria non giungerebbe che al 2 $^1/_2$ per 100.

Altri reattivi assorbenti si usano per altri gas; la *potassa caustica* per l'anidride carbonica, il gas acido solfidrico, il gas acido cloridrico, il gas solforoso; una soluzione concentrata di *protocloruro di rame* per l'ossido di carbonio; l'*anidride solforica in soluzione concentratissima nell'acido solforico idratato* per il gas olefico C^2H^4.

In GAS (ANALISI DEI) si ripiglierà con ampiezza maggiore questa parte dell'argomento.

EUDNOFITE (*chim. miner.*). — Silicato ortorombico del gruppo delle zeoliti. Colore bianco, grigio o bruniccio. Durezza = 5,5 ... 2,27. Al cannello fonde in vetro incoloro, e trattata con acido cloridrico dà silice gelatinosa. Analisi di Borck:

Silice	54,93
Allumina	25,59
Soda	14,06
Acqua	8,29

Si trova in una sienite dei cantoni di Brevig in Norvegia.

EUFILLITE (*chim. miner.*). — Silicato simile alla mica, ma idratato. È in laminette bianche, argentine, con lucentezza perlacea, traente all'adamantina, trasparenti o translucide, otticamente biassi. Nel tubo chiuso svolge acqua; al dardo della fiamma fondesi solo sugli spigoli. Si trova in associazione colla tormalina, col corindone, ecc., ad Unionville (Delaware Conn.), e sembra che accompagni pure lo smeriglio granulare di Gumuchdagh, Nicaria, ecc. nell'Asia Minore.

I. *Varietà di Unionville*, analisi di Brush; II. *Varietà di Gumuchdagh*, analisi di Smith; III. *Varietà di Nicaria*, analisi del medesimo.

	I.	II.	III.
SiO^2	40,29	42,80	42,60
Al^2O^3	43,00	40,61	37,45
Fe^2O^3	—	1,30	1,70
FeO	1,30	—	—
MgO	0,62	traccie	traccie
CaO	1,01	3,01	0,68
Na^2O	5,16	?	9,76
K^2O	3,94		
H^2O	5,00	5,62	5,20

EUFORBICO ACIDO (*chim. gen.*). — Acido cristallizzabile, che Riegel avrebbe estratto dall'*euphorbia cyparissa*. Non ne fu fatta l'analisi elementare.

Per ottenerlo si prendono le foglie ed i fiori della pianta, escluse le radici e gli steli più grossi, si digeriscono coll'acido acetico diluito; si spreme; si bolle il liquido, si feltra, si satura con ammoniaca e si separa il precipitato feltrando. Si concentra il liquido così chiarificato, si inacidisce con un poco di acido nitrico, e si mesce con nitrato di piombo in soluzione calda. Nel raffreddare si depongono cristallini confusi e copiosi di euforbiato di piombo.

Digitized by Google

Si lava con acqua fredda il precipitato, si fa sciogliere nell'acqua bollente, e si tratta con idrogeno solforato, si rifeltra e si concentra. L'acido euforbico cristallizza in aghetti inodori e stellari per evaporazione lenta.

Detti cristalli sono inodori, di reazione e sapore acidi, solubili facilmente nell'acqua, meno agevolmente nell'alcole.

Euforbiato potassico. — Cristallizza in tavole incolore, di sapore salato debole, e deliquescenti.

Euforbiato di soda. — Sale cristallizzabile e facilmente solubile nell'acqua.

Euforbiato di ammoniaca. — È come quello di soda.

Euforbiato di barita. — Sale poco solubile; uguale è quello di calce.

Gli euforbiati alcalini forniscono precipitati insolubili coi sali di ferro, stagno, rame, piombo, argento e mercurio.

Gmelin opinò che l'acido euforbico non altro sia che acido malico, e Lassaigne un misto di acido malico e di acido citrico insieme con un acido colorato, che precipita la gelatina e i sali di rame, ed annerisce quelli di ferro.

EUFORBINA (*chim. gen.*). *Vedi* EUFORBIO (RESINA DI).

EUFORBIO (*chim. gen.*). — Le euforbiacee sono piante che compongono una famiglia vastissima, moltiforme, e che nondimeno si associano insieme con rapporti naturalissimi; il principale carattere onde si collegano è quello della struttura del frutto policocco.

Per buona parte contengono un sugo lattiginoso, nero e venefico: qualcuno è aromatico; hanno semi oleosi, raramente commestibili, e per lo più forniti di azione purgativa. Certe euforbiacee portano radici feculenti, di cui si valgono alcuni popoli dell'Africa come di alimento.

Si dividono in varie tribù: quella degli *euforbii* consta di specie tutte col sugo latteo acre, corrosivo e venefico, tanto che volendoli usare, come si fa, in medicina, è d'uopo procedere con somma cautela, affinchè non si cagionino effetti funesti.

L'euforbio degli antichi (*euphorbia antiquorum* L.) ha stelo triangolare o quadrangolare, articolato, ramificato, con appendicole fogliacee agli angoli e spine geminate, divergenti; fiori sostenuti da peduncoli brevi, semplici o divisi e triflori; e ciascun fiore contiene da 5 a 6 stamigne. Cresce in Africa, nell'Arabia e nelle Indie.

L'euforbio delle Canarie (*euphorbia canariensis* L.) ha stelo grosso, quadrangolare, dell'altezza di 1m,3 a 2m; con rami aperti, gli angoli dei quali, come quelli dello stelo, recano tubercoli disposti longitudinalmente, da ciascuno dei quali partono pungiglioni brevi e divergenti, uno dei quali uncinato. I fiori sono sessili, al di sotto dei pungiglioni; il frutto è piccolissimo, liscio, giallognolo, con cinque coccole monospermiche.

L'euforbio officinale (*euphorbia officinarum* L.) ha stelo grosso e dritto, semplice spesse volte come una candela, alto da 1m,3 a 2m, con 12 a 18 costole emergenti, la cui cresta angolosa è provvista di spine geminate. Ha fiori quasi sessili e di un verde-giallognolo. Cresce nell'Etiopia e nelle parti più calde dell'Africa.

Sono noti pure altri *euforbii*. Dell'*euphorbia ipecacuanha* si usa la radice nell'Armenia settentrionale come si fa dell'ipecacuana comune. L'*euphorbia lathyris* o *catapuzia minore* vegeta nei luoghi coltivati ed al margine dei campi in Italia, Francia, Svizzera e Germania; la sua corteccia polverizzata purga in dose di 1 gr. ad 1 gr. 1/2. I suoi semi, detti anticamente *grana regia minora*, adoperati come purgativi dai contadini, forniscono per ispremitura dal 40 al 43 per 100 di un olio fluido, di colore giallo chiaro, di sapore acre e di odore particolare, insolubile nell'alcole, solubile quasi totalmente nell'etere, di azione rubefacente. Le foglie inebbriano il pesce, e il decotto vuolsi che possegga azione depilatoria. L'*esula euphorbia* od *esula* somministra la corteccia della radice, che ebbe qualche uso in qualità di purgativo idragogo.

Gli Arabi si giovano, in generale, dei sughi degli euforbii come di un contravveleno interno contro i morsi dei serpenti.

Il sugo dell'euforbio officinale fu analizzato da John, il quale vi trovò:

Acqua	77,00
Acido tartarico	*indeterminato*
Resina	13,80
Gomma	2,75
Estrattivo	2,75
Albumina	1,37
Gomma elastica	2,75
Olio grasso	*piccola quantità*
Carbonato, Solfato, Fosfato di calce.	

Il sugo lattiginoso dell'*euphorbia myrtifolia*, analizzato da Ricord Madianne, fornì:

Acqua	2110
Resina	52
Perdita	30
Olio grasso con euforbina	138
Materia mucosa	10
Estrattivo	40
Cerina	335
Glutine	10
Fibre ed impurezze	5
Miricina	108
Porzioni dei diversi principii usati nelle esperienze	42
	2880

Digitized by Google

neutro di piombo, dal nitrato d'argento, né dalla potassa alcolica, ma che precipita colla potassa acquosa.

Sottoposta a distillazione secca, fornisce un prodotto vischioso di reazione alcalina. Per la composizione corrisponde alla formola $C^{20}H^{32}O^{2}$.

Johnston ottenne dall'euforbio parecchie resine facilmente solubili. Esaurendo dapprima l'euforbio coll'alcole freddo, n'ebbe una soluzione di colore giallo pallido, la quale per evaporazione lasciò una resina rosso-bruna, fragile e friabile, della formola $C^{20}H^{30}O^{3}$, insolubile negli alcali caustici, solubile in rosso nell'acido solforico concentrato, d'onde l'acqua la fa deporre inalterata.

La resina d'euforbio somministrata in piccola dose è purgativa e vomitiva; in dose più elevata agisce come veleno; applicata sulla pelle è vescicatoria.

EUFORBIONE, $C^{13}H^{22}O$ (*chim. gen.*). — Flueckiger estrasse questo principio cristallizzabile dal sugo lattiginoso dell'euforbio d'Africa.

Si tratta col tannino l'estratto acquoso concentrato del sugo, si mesce con idrato di piombo il precipitato, si secca la mescolanza e si esaurisce con alcole bollente. Si ricupera la maggior parte dell'alcole per mezzo della distillazione, si aggiunge acqua al residuo, con che si forma un precipitato glutinoso, il quale dev'essere ridisciolto in un poco di alcole bollente di circa 73 c. Nel raffreddare l'euforbione si depone dal liquido in cristalli mammellonari, che purificati restano incolori.

È solubilissimo nell'etere, nella benzina, nell'alcole amilico, nel cloroformio e nell'acido acetico. Quando se ne diluisce con alcole la soluzione cloroformica e si lascia ad evaporare spontaneamente, si ha in prismi brevi e birifrangenti. È quasi insolubile nell'acqua, solubile a 17° in 59 parti di alcole, solubilissimo nell'alcole bollente. Scaldandolo fonde tra 106 e 116°. Ha reazione neutra; non è più solubile che nell'acqua negli acidi e negli alcali; non soffre alterazione dagli acidi diluiti e bollenti e neppure dalla potassa caustica in fusione. Si scioglie nell'acido solforico concentrato, e la soluzione solforica è colorata di viola dall'acido nitrico, dal clorato e dal cromato di potassa. Coll'acido nitrico si trasforma in acido ossalico ed in un acido incristallizzabile, che è forse l'acido canforesinico. Ha sapore amaro ed è precipitabile dal tannino.

Husemann avendolo sperimentato come medicamento, trovò che agisce come un drastico potente.

EUFRASIA (*chim. gen.*). — Le parti verdi della *eufrasia officinalis*, analizzate da Heintz, fornirono acido tartarico, acido citrico, acido acetico ed acido lattico, ed inoltre una materia colorante gialla, un olio fisso ed un olio volatile, un acido tannico che si crede speciale della pianta, e perciò fu detto *acido tannico dell'eufrasia*, il cui sale di piombo risponderebbe alla formola $C^{32}H^{20}O^{17},3PbO$, in equivalenti.

Da 100 parti della pianta fresca, raccolta nel tempo della fioritura, si ebbero 64,0 p. d'acqua; dal residuo secco l'etere estrasse 4,4 per 100 di materie che vi si disciolsero, l'alcole 12,0 p., l'acqua 6,4 p., e l'acido cloridrico 4,4 p.; rimanendo 10,8 p. di materie indisciolte.

EUGENICO ACIDO. *Vedi* EUGENOLO.

EUGENINA (*chim. gen.*). — Questo corpo, secondo Bonastre, si depone dall'acqua distillata di garofani in forma di lamine sottili perlacee, trasparenti, che col tempo ingialliscono. È senza sapore, ha odore meno vivo di quello del garofano e si scioglie in tutte le proporzioni nell'alcole e nell'etere. Si colora in rosso vivo di sangue pel contatto a freddo dell'acido nitrico. Secondo le analisi di Dumas, contiene 71,2 per 100 di C e 7,64 per 100 di H, e lo stesso chimico crede che stia all'eugenolo come la benzoina sta all'aldeide benzoica.

EUGENOLO, $C^{10}H^{12}O^{2} = C^{6}H^{3}\left\{\begin{matrix}OH\\O.CH^{3}\\C^{3}H^{5}\end{matrix}\right.$ (sin. *Acido eugenico, Essenza di garofani ossigenata*) (*chim. gen.*) (1). — L'essenza di garofani (*caryophyllus aromaticus* delle *mirtacee*) consta di due sostanze diverse, cioè l'eugenolo e un terpene $C^{10}H^{16}$ di densità = 0,918 e bollente a 142-143°. L'essenza di garofani del commercio è colorata in giallo rossastro per l'azione dell'ossigeno dell'aria; quando è pura ha l'aspetto di un liquido bianco, trasparente, di sapore bruciante. Ha una densità di 1,060, è poco solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcole, etere e acido acetico concentrato. Non si solidifica a — 18°.

Per preparare l'eugenolo, si tratta l'essenza di garofani con soluzione concentrata di potassa, nel qual caso si forma una massa cristallina di consistenza butirrosa, che si separa e si distilla con acqua. Il carburo $C^{10}H^{16}$ distilla solo e l'eugenolo resta allo stato di eugenato potassico. Il residuo quindi vuol essere trattato con acido cloridrico, che ne separa l'eugenolo allo stato di un liquido incoloro, oleoso, che si purifica ridistillandolo in una corrente di anidride carbonica.

Sobrero raccomanda il metodo seguente per preparare l'eugenolo: si tratta l'essenza di garofani con potassa e si discioglie l'eugenato ottenuto nell'acqua. Si lava questa soluzione con etere sino a che sia tolta tutta la parte oleosa; il derivato potassico è scomposto con acido solforico allungato e si lava l'eugenolo ottenuto con acqua. Si scioglie quindi

(1) Dumas, che analizzò l'eugenolo, ne dedusse la formola $C^{20}H^{24}O^{3}$, che concorda colla densità di vapore; Ettling e poco dopo Boeckmann ammisero la formola $C^{21}H^{20}O^{3}$, adottata anche da Stenhouse. Gerhardt però, in seguito, diede la formola $C^{10}H^{12}O^{2}$, oggi ammessa, e ne fece un isomero dell'acido cuminico. (I. G.).

Digitized by Google

nell'etere, si pone la soluzione sul cloruro di calcio fuso, ed infine si distilla in una corrente d'anidride carbonica.

Secondo Scheuch, l'eugenolo purificato col metodo ordinario contiene una piccola quantità d'acido salicilico. Per levare quest'acido, tratta l'eugenolo con carbonato d'ammonio a più riprese, sino a che la soluzione non si colora in violetto per l'aggiunta di cloruro ferrico.

Le essenze di *myrtus pimenta* (olio di pimento della Giamaica) e *myrtus communis* sono costituite da eugenolo e da un carburo $C^{15}H^{24}$ bollente a 255° (Eser). Si rinviene l'eugenolo anche nell'essenza del *laurus nobilis* (Gladstone), nell'olio della *persea caryophillata*, nella scorza della *canella alba*, ecc. (Stenhouse).

L'eugenolo è un liquido incoloro, oleoso, di densità = 1,079 (1.076 Ettling e Bœckmann e 1,0684 a 14° Williams). Bolle a 243° (Ettling), 248° (Sobrero e Brunning), 251° (Williams), 250° (Scheuch), 252° (Gladstone). La sua densità di vapore è = 6,4 (calcolata = 5,7). Nella distillazione pare che in parte si scomponga. Il suo sapore è bruciante, e ha odore intenso di garofani; riscaldato all'aria si altera; è insolubile nell'acqua.

Gladstone e Dale determinarono l'indice di rifrazione dell'eugenolo in rapporto alle linee di Fraunhofer e alla temperatura di 18°:

A	B	C	D	E	F	G	H
1.5285	1.5321	1.5341	1.5394	1.5464	1.5528	=	1.5780.

Trattato con acido nitrico fumante, si trasforma in acido ossalico e in una resina di sapore amaro (Eser). Coll'acido solforico concentrato non dà solfoacido, ma una resina rossastra. Il percloruro di fosforo lo annerisce, si forma dell'ossicloruro di fosforo e un gas infiammabile. Col protocloruro di fosforo fornisce l'anidride eugenica e l'acido eugenilfosforoso.

Scaldando 3 parti di potassa caustica sciolta in acqua con 1 parte di eugenato potassico, si sviluppa dell'idrogeno e vi ha formazione di acido protocatechico ed acido acetico (Hlasiwetz e Grabowski, 1866):

$$C^{10}H^{12}O^2+O^7=C^7H^6O^4+C^2H^4O^2+CO^2+H^2O.$$

Nella detta reazione si forma anche un poco di pirocatechina e di idrochinone. Quest'acido acetico proviene dall'acido propionico, che dovrebbe prendere origine nella detta reazione, secondo l'equazione seguente:

$$C^{10}H^{12}O^2 + O^4 = C^7H^6O^4 + \underbrace{C^3H^6O^2}_{\text{ac. propionico.}}$$

L'eugenolo ossidato con bicromato di potassio e acido acetico fornisce dei prodotti non ben definiti (Graebe e Borgmann, 1871). Coll'acido cianico produce l'*allofanato d'eugenile* $C^2H^3(C^{10}H^{11}O)Az^2O^3$, secondo l'equazione

$$2(CO.NH) + C^{10}H^{11}O.OH = \underbrace{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ AzH \\ | \\ CO.OC^{10}H^{11}O \end{matrix}}_{\text{allofanato d'eugenile.}}$$

Per l'azione dell'anidride fosforica si trasforma in una resina, non ben conosciuta riguardo alla sua composizione; essa è inodora, di sapore amaro; distillata fornisce un liquido analogo al creosoto e che colora il cloruro ferrico in verde (Hlasiwetz, Barth e Grabowski, 1866).

L'eugenolo in presenza del sodio e anidride carbonica fornisce gli acidi *eugenossicarbonico* ed *eugetico*.

Per l'azione del cloro non si hanno prodotti ben definiti; esso si colora e si resinifica.

Costituzione chimica. — Erlenmeyer ammette per l'eugenolo la formola $C^6H^3\left\{\begin{matrix} OH \\ O.CH^3 \\ C^3H^5, \end{matrix}\right.$ accettata da quasi tutti i chimici. Questa formola è appoggiata dal fatto che, trattando l'eugenolo con acido iodidrico, si ottiene ioduro di metile ed una materia resinosa solubile nella potassa con colore verde ed $= C^9H^{10}O^2$ (Erlenmeyer).

Questa reazione avviene secondo l'equazione seguente:

$$C^{10}H^{12}O^2 + HI = CH^3I + C^9H^{10}O^2.$$

La formola d'Erlenmeyer è convalidata anche dalle esperienze di Graebe e Borgmann sui prodotti d'ossidazione dei derivati metilici ed etilici dell'eugenolo.

L'eugenolo è isomero coll'acido cuminico:

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix} C^3H^7 \\ CO.OH \end{matrix}\right.}_{\text{ac. cuminico}} \qquad \underbrace{C^6H^3\left\{\begin{matrix} OH \\ O.CH^3 \\ C^3H^5 \end{matrix}\right.}_{\text{eugenolo.}}$$

La stessa formola spiega i rapporti fra l'*anetolio* e l'eugenolo, il quale rappresenterebbe l'idrossilanetolio:

$$\underbrace{C^6H^4<\begin{matrix} O.CH^3 \\ C^3H^5 \end{matrix}}_{\text{anetolio}} \qquad \underbrace{C^6H^3.OH\left\{\begin{matrix} O.CH^3, \\ C^3H^5 \end{matrix}\right.}_{\text{eugenolo.}}$$

Derivati metallici. — Benchè l'eugenolo non contenga il gruppo CO.OH caratteristico degli acidi or-

Digitized by Google

ganici, pure reagisce colle basi e forma dei composti metallici che stanno all'eugenolo come i fenati stanno al fenolo. Questi composti precipitano il solfato rameico in azzurro o verde; colorano il solfato ferroso in lilla ed il solfato ferrico in rosso e poi in violetto.

Eugenato d'ammonio, $C^{10}H^{11}(AzH^4)O^2$. — L'ammoniaca, tanto per via umida quanto per via secca, si combina coll'eugenolo. Forma una massa cristallina (Dumas), che fonde verso 0° e perde facilmente dell'ammoniaca (Bruning).

Eugenato di potassio, $C^{10}H^{11}KO^2+C^{10}H^{12}O^2,H^2O$ (Bruning, Gerhardt). — Si ottiene per azione diretta della potassa. È cristallizzato, d'un sapore alcalino e bruciante; si scioglie nell'acqua mettendo in libertà una parte dell'eugenolo. Cristallizza dall'alcole.

Eugenato di bario, $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ba$. — Si ottiene facendo bollire l'eugenolo con acqua di barite e purificandolo per cristallizzazione dall'alcole; oppure aggiungendo acqua di barite ad una soluzione alcolica di eugenolo. Cristallizza in aghi o in lamelle.

Eugenato di calcio. — Cristallizzato in lamelle micacee giallastre.

Eugenato di stronzio. — Come il derivato baritico.

Eugenato di magnesio. — Incristallizzabile e insolubile nell'acqua.

Eugenato di piombo. — Massa giallastra, contenente 58 per 100 di piombo.

Derivati alcolici. — L'idrogeno fenico dell'eugenolo può essere sostituito da radicali alcolici formando dei composti paragonabili agli eteri metilici ed etilici del fenolo.

Eugenato di metile, $C^6H^3\left\{\begin{matrix}O.CH^3\\O.CH^3\\C^3H^5\end{matrix}\right.$. — Fu preparato per l'azione dell'ioduro di metile sull'eugenato sodico.

Bolle a 237-239°, ed ossidato con bicromato potassico ed acido acetico glaciale, fornisce l'*acido bimetossibenzoico* (acido ossimetilanisico?), che è un corpo cristallino, somigliante all'acido anisico, poco solubile nell'acqua fredda e solubile a 179-180° (Graebe e Borgmann); si forma secondo l'equazione seguente:

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}OCH^3\\OCH^3\\C^3H^5\end{matrix}\right. + O^8 = \underbrace{C^6H^3\left\{\begin{matrix}O.CH^3\\O.CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right.}_{\text{ac. bimetossibenzoico.}} + 2CO^2 + 2H^2O$$

Eugenato d'etile, $C^6H^3\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\O.CH^3\\C^3H^5\end{matrix}\right.$. — Si forma per l'azione a caldo dell'ioduro d'etile sull'eugenato potassico in vasi chiusi. Quando è lavato con acqua alcalina, seccato sul cloruro di calcio e distillato si presenta sotto l'aspetto di un liquido incoloro, limpido, neutro, di odore aggradevole, bollente a 240° (Cahours); 251° (Graebe e Borgmann). Insolubile nell'acqua, si scioglie bene nell'alcole e nell'etere. Il cloro, il bromo e l'acido nitrico l'intaccano vivamente, dando dei prodotti viscosi non analizzati (Cahours). Ossidato con bicromato di potassio ed acido acetico glaciale fornisce l'*acido etometossibenzoico* (*ossietilanisico?*), $C^6H^3\left\{\begin{matrix}O\ C^2H^5\\O.CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right.$ (Graebe e Borgmann).

Questo derivato etilico non si può ottenere per l'azione dell'acido cloridrico su una soluzione alcolica di eugenolo, come nelle stesse condizioni si ottiene l'etere cuminico, suo isomero.

L'eugenolo per l'azione dei cloruri dei radicali acidi fornisce una serie di derivati analoghi ai composti che si ottengono col fenolo; da ciò il nome di *eugenolo* datogli da Cahours (1). Furono specialmente esaminati i seguenti composti:

Benzeugenile, $C^{10}H^{11}(C^7H^5O)O^2$. — Il cloruro di benzoile sciolto a freddo nell'eugenolo non reagisce anche dopo molte ore; scaldando la miscela, si sviluppa molt'acido cloridrico, e la materia inspessisce colorandosi in bruno. Cessato lo sviluppo di acido cloridrico o quando il liquido ha preso un colore giallo-bruno, si lascia raffreddare. Alle volte, dopo poco tempo, il liquido viscoso si solidifica in massa cristallina. Aggiungendo della potassa, per togliere l'eccesso d'eugenolo o del cloruro acido, il liquido si rapprende in una poltiglia cristallina che si lava con acqua distillata, si spreme fra carta e si fa cristallizzare dall'alcole bollente (Cahours, 1857).

Il benzoeugenile è in cristalli aciculari giallastri, ma incolori se ottenuti per distillazione. Insolubile nell'acqua fredda, si scioglie bene nell'alcole e nell'etere. Fonde a 50-55° e bolle a 360°. La potassa caustica sciolta non vi agisce nè a freddo nè a caldo, ma con potassa solida si sdoppia in eugenato di potassio e benzoato potassico. Il bromo e l'acido nitrico danno prodotti di sostituzione non istudiati.

Cumoeugenile (vedi *Anidride cumineugenica*, vol. v, p. 345).

Toluileugenile, $C^{18}H^{18}O^3=\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^8H^7O\end{matrix}\right\}O$. — Fu preparato col cloruro di toluile e l'eugenolo in modo identico come pel benzoeugenile.

Cristallizza in aghi aciculari incolori, insolubili

(1) A dir vero, il nome di eugenolo gli fu dato molto tempo prima da Gerhardt, che, dubitando fosse un'aldeide, lo considerò come omologo del salicilol (aldeide salicilica). (I. G.).

Digitized by Google

nell'acqua, solubili nell'alcole bollente e solubilissimi nell'etere.

Col cloruro d'anisile $C^8H^7O^2Cl$ si ottiene un composto cristallizzato, insolubile nella potassa, e simile in tutto ai precedenti (Cahours).

Azione del protocloruro di fosforo. — Il protocloruro di fosforo aggiunto ad un egual volume di eugenolo vi agisce lentamente a freddo, ma verso i 60° l'azione è più energica e la temperatura s'inalza a 120° sviluppandosi dell'acido cloridrico, l'eccesso di protocloruro, e un gas bruciante con fiamma verde (CH^3Cl). Il residuo, scaldato a 130° per togliere le parti volatili, si rapprende in una massa gialla, dalla quale si possono estrarre due prodotti differenti, de' quali uno solubile nell'etere e l'altro insolubile.

Anidride eugenica.—Si lava il residuo dell'azione del protocloruro di fosforo con etere, dall'evaporazione del quale si ha l'anidride eugenica $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^{10}H^{11}O\end{matrix}\right\}O$ in forma di liquido viscoso, che non volatilizza senza scomporsi. In contatto della potassa acquosa si scioglie rigenerando l'eugenolo (Œser, 1864).

Acido eugenilfosforoso. — Questo composto resta nella parte insolubile nell'etere.

È una polvere amorfa gialla, pochissimo solubile nell'alcole. L'acqua bollente lo scioglie in parte prendendo reazione acida; e da questa soluzione coll'acetato di piombo si ha un precipitato giallo chiaro, che colora i sali ferrici in verde, riducendoli a sali ferrosi. Riduce il bicloruro di mercurio a protocloruro e il nitrato d'argento. Si scioglie negli alcali con color bruno-chiaro, e distillato con acido solforico diluito, sviluppa eugenolo. Scaldato, si rigonfia senza fondere, sviluppando dei gas contenenti del fosforo e lasciando un residuo carbonoso nel quale trovasi dell'acido fosforico.

L'acido eugenilfosforoso $C^{10}H^{13}PbO^4$ sembra analogo all'acido etilfosforoso di Wurtz (Œser, 1864):

$$\underbrace{PbO\left\{\begin{matrix}O.C^{10}H^{11}O\\OH\\H\end{matrix}\right.}_{\text{acido eugenilfosforoso}}\qquad\underbrace{PbO\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH\\H\end{matrix}\right.}_{\text{acido etilfosforoso.}}$$

e si forma secondo l'equazione seguente:

$$\underbrace{5(C^{10}H^{12}O^2)}_{\text{eugenolo}} + PbCl^3 = 3HCl + \underbrace{C^{10}H^{13}PbO^4}_{\text{ac. eugenilfosforoso}} + \underbrace{2(C^{10}H^{11}O)^2O}_{\text{anidride eugenica.}}$$

EUGETICO ACIDO, $C^{11}H^{12}O^4$ (*chim. gen.*). — Quest'acido fu preparato da Scheuch col metodo generale di Kolbe e Lautemann.

Si fa sciogliere del sodio nell'eugenolo posto in una storta attraversata da una corrente d'anidride carbonica, e si favorisce la reazione con leggero calore. Dopo raffreddamento si ha una massa composta di eugenolo non attaccato, di eugenossicarbonato ed eugetato sodico. Si riprende con acqua calda la massa per isciogliere l'eugetato di sodio, e la soluzione si tratta con acido cloridrico, che separa una miscela di eugenolo e acido eugetico in forma oleosa. Si agita più volte quest'olio con soluzione di carbonato ammonico per isciogliere l'acido eugetico, e si evapora questo sciolto, aggiungendo qualche volta del carbonato ammonico. Infine, aggiungendo acido idroclorico, agitando con etere ed evaporando questo, si ha un residuo che, sciolto nell'acqua bollente, fornisce per raffreddamento l'acido eugetico cristallizzato.

Quest'acido cristallizza in lunghi prismi incolori, fusibili a 124°, solubili nell'alcole e nell'etere. La sua soluzione acquosa ha reazione acida e si colora in azzurro col percloruro di ferro. Per riscaldamento si scinde in anidride carbonica ed eugenolo (Scheuch). Il suo modo di scomposizione e di formazione presenta un perfetto parallelismo cogli acidi timotico, cresotico, ecc.

Contemporaneamente all'acido eugetico pare formarsi il sale di sodio di un acido isomero, detto *acido eugenossicarbonico*, la cui soluzione calda è scomposta dall'acido idroclorico in anidride carbonica, eugenolo ed acido eugetico (Scheuch).

Se all'eugenolo diamo la formola $C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\O.CH^3\\C^3H^5\end{matrix}\right.$

all'acido eugetico conviene l'altra: $C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\\O.CH^3\\C^3H^5\end{matrix}\right.$

e si forma quindi secondo l'equazione seguente:

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\O.CH^3\\C^3H^5\end{matrix}\right. + Na + CO^2 = C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO.ONa\\OH\\O.CH^3\\C^3H^5\end{matrix}\right. + H.$$

EUGLENA SANGUINEA (*chim. gen.*). — L'euglena è uno di quegli animali inferiori che talvolta si moltiplica in modo considerevole alla superficie delle acque stagnanti, le quali ne pigliano colore sanguigno, da cui qualche volta nacquero errori giudiziarii.

Il pigmento rosso che l'animale spreme da sè non è solubile nell'acqua, ma si discioglie nell'etere, che si tinge di un rosso granata. Evaporando la soluzione eterea e trattando il residuo con alcole caldo, questo ne separa una materia colorante bruna, la quale durante il raffreddamento si depone in ottaedri rossi, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcole caldo.

Digitized by Google

Se facciasi cadere una gocciola della soluzione eterea su vetrino, e si lasci ad evaporare, fornisce un anello colorato, il quale consta di ottaedri rossi. L'alcole li precipita dalla soluzione nell'etere; il cloro li scolora senza distruggerli; l'acido solforico li volge all'azzurro; ma tornano al rosso diluendo con acqua. Sono solubilissimi nell'essenza di trementina e nella potassa bollente; e dalla soluzione alcalina e rossa gli acidi fanno deporre goccioline del detto colore, aventi le proprietà dei cristalli. Sono fusibili a 120° c.

EUGLENA VIRIDIS (*chim. gen.*). — Questo microfito contiene granelli di una sostanza amidacea particolare, che fu scoperta da Gottlieb, il quale le diede il nome di *paramilone* (vedi vol. I, pag. 733). Vi fu trovata inoltre una materia colorante verde insolubile nell'acqua, solubile facilmente nell'alcole e nell'etere, alquanto solubile nei liquidi alcalini. La soluzione eterea produce una forte dispersione rosso di sangue, o colla luce solare o con quella del gas. Sembra diversa dalla clorofilla delle fanerogame, dei muschi verdi e delle alghe (Salm-Horstmar).

EULISINA, $C^{24}H^{36}O^{3}$ (*chim. gen.*). — Siewert estrasse dal sovero parecchie materie grasse o somiglianti ad esse, fra cui l'eulisina.

Quattro chilogrammi di sovero furono ridotti in polvere grossolana e trattati in porzioni di 100 gr. per volta con 4 litri di alcole di 95°, facendo bollire due volte al bagno maria, con che il decimo del sovero venne disciolto. Il liquore alcolico posto ad evaporare fornisce dapprima l'alcole felilico o cerina di Chevreul in istato cristallino, ed in quantità di 1,62 ad 1,75 per 100. In appresso depone una materia di natura grassa, che è l'eulisina, e in quantità di 2,5 per 100. Il liquido, separato dalle sostanze deposte ed evaporato a secco, lascia un residuo solido, il quale trattato coll'acqua bollente cede un'altra materia, che si depone a poco a poco in fiocchi di colore cupo (0,5 per 100); evaporando poi l'estratto acquoso, se ne ha un altro precipitato che è di colore chiaro; in ultimo, evaporando la soluzione acquosa a secco, se ne hanno dei grumi neri, che danno una polvere rossa. La parte che non si sciolse nell'acqua dell'estratto alcolico somiglia al sovero, si scioglie quasi per intero nell'alcole bollente, donde precipita parzialmente in forma gelatinosa mentre l'alcole si raffredda.

La materia grassa che si depose dopo l'alcole felilico del trattamento alcolico del sovero è l'eulisina, che corrisponde alla formola $C^{24}H^{36}O^{3}$. È solubile in 10 parti di alcole freddo e si fonde a 150° nel decomporsi.

La materia fioccosa e rossa solubile nell'acqua è un acido che somiglia all'acido tannico, precipitabile in giallo-bruno dalla gelatina, in grigio dal tartaro emetico, in fiocchi rosso-bruni dal cloruro di sodio, in bruno dall'acqua di barita. Forma dei sali colla calce, colla barita e col rame; è colorata in rosso dalla potassa e dall'ammoniaca; riduce a freddo l'argento in soluzione ammoniacale.

Il sale di calce ha la formola $C^{27}H^{21}CaO^{17} + 4H^{2}O$.

Il precipitato rosso-bruno che si depone dalla soluzione acquosa è l'*acido corteccico* $C^{12}H^{10}O^{6}$.

EULITE e **DISLITE** (*chim. gen.*). — Due prodotti che si formano per l'azione dell'acido nitrico concentrato sull'acido citraconico ottenuto per distillazione secca dall'acido citrico (Baup). Sono impregnate di un olio giallo in tenue quantità, e si possono disgiungere, sebbene difficilmente, per cristallizzazione col mezzo dell'alcole, in cui la dislite è meno solubile dell'eulite.

Bassett trovò che i cristalli d'eulite, fusibili a 99°,5, corrisposero alla formola $C^{6}H^{6}Az^{4}O^{7}$. Trattandola collo stagno e l'acido cloridrico, fornisce molto cloridrato di ammoniaca, più una materia bituminosa, solubile nella potassa.

La dislite cristallizza in sottili aghetti, fusibili a 189°, ed ha per formola $C^{8}H^{6}Az^{4}O^{6}$.

L'olio giallo, purificato per distillazione nel vapore di acqua, possiede l'odore dei composti azotati volatili, e scoppia pel calore.

EULITINA (sin. *Eulitite, Silicato di bismuto*) (*chim. miner.*). — Raro minerale, che accompagna talvolta il bismuto nativo nelle miniere di Schneeberg in Sassonia e di Braunsdorf presso Freyberg. Cristallizza nel sistema isometrico, in forma prevalentemente tetraedrica. Color gialliccio, o bruno, o biancastro grigio. Durezza = 4,5; peso specifico 5,912. In tubo chiuso decrepita e svolge traccie di acqua. Sul carbone si fonde, svolgendo fumi inodori, e con soda finisce col dare, al fuoco di riduzione, un globetto di bismuto metallico. Analisi di Kersten:

SiO^{2}	22,23
BiO^{3}	69,38
PO^{5}	3,31
$Fe^{2}O^{3}$	2,40
$Mn^{2}O^{3}$	0,30
$HF...H^{2}O$	2,38
	100,00

EUMANITE (*chim. min.*). — Varietà di brookite che sta in minuti cristalli nelle vene di albite di Chesterfield, con pirocloro, ecc.

EUONIMINA (*chim. gen.*). — Sostanza amara e resinosa che Riederer e Grudner ottennero dall'olio di fusagine od *euonymus europæus*. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, dal quale si depone in cristalli verrucosi. Pare che non fosse puro.

EUONIMITE od **EVONIMITE** (*chim. gen.*). — Materia cristallizzabile e di natura zuccherina, che i

Digitized by Google

Kubel estrasse dal cambio dell'*euonymus europæus*.

Si scelgono in primavera i rami più grossi, si toglie la parte verde ed esterna della corteccia, e si raschia lo strato sottoposto fino al legno. Si fa macerare la raschiatura, per mezz'ora, nell'alcole concentrato; si decanta la tintura alcolica, si spreme il residuo, si feltra e si mette ad evaporazione spontanea, con che si depongono cristalli somiglianti d'assai a quelli della mannite; si purificano mediante nuova soluzione nell'alcole, e col nero animale.

L'euonimite è in aghetti microscopici, derivanti da un prisma romboedrico obliquo. È insolubile nell'alcole assoluto e nell'etere, solubile nell'acqua fredda, solubilissima nella calda: tali soluzioni sono neutre alla carta probatoria ed inattive sulla luce polarizzata. I suoi cristalli non contengono acqua combinata; non perdono di peso a 110°; si fondono a 182° e si rassodano di nuovo per raffreddamento. Scaldati su lamina di platino, bruciano spandendo odore di caramele. Non riducono il tartrato cupropotassico, neppure dopo che furono bolliti coll'acido solforico; riducono, in contraccambio, i sali d'argento.

Pei caratteri descritti e per la sua composizione centesimale, l'euonimite somiglia alla mannite, da cui differisce tuttavolta per la forma cristallina ed il punto di fusione. Kubel la considerò pertanto come assolutamente diversa dalla mannite, ed isomerica con essa. Gilmen opina che sia identica colla dulcite.

EUOSMITE (*chim. miner.*). — Idrocarburo ossigenato, amorfo, di color bruno, somigliante alla pece, translucido, fragile, con frattura concoide. Si elettrizza se confricato; svolge odore che partecipa della resina e della canfora; si scioglie facilmente nell'alcole a caldo e nell'etere, ed anche nell'olio di trementina:

C	81,89
H	11,73
O	6,38

Sta nel carbon fossile bruno di Baiershof (Fichtelgebirge). Bruciando con fiamma svolge odore veramente aromatico.

EUPATORIA (*farm.*). — Pianta erbacea, cogli steli rossigni e i fiori panicolati. Cresce nei luoghi umidi e boscosi, e fu usata internamente contro le ostruzioni, ed esternamente come fondente sui tumori dello scroto.

L'*eupatorium perfoliatum* di L. gode grande riputazione negli Stati Uniti d'America come tonico, purgativo, diuretico e sudorifero, a seconda della dose onde si amministra.

EUPATORIO, EUPATORINA (*chim. gen.*). — La radice dell'*eupatorium cannabinum* fu analizzata da Boudet, il quale vi riscontrò un olio volatile, una sostanza acre ed amara, amido e gli altri principii che sono comuni alla pianta.

Righini n'estrasse un alcaloido, cui diede nome di *eupatorina*. Sostanza di sapore amaro che si fa pungente, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, e che produce un sale cristallizzabile quando si combina coll'acido solforico.

EUPIONE (*chim. gen.*). — Idrocarburo che fu scoperto da Reichenbach tra i prodotti della distillazione del catrame di legno. Bouchardt l'avrebbe raccolto tra gl'idrocarburi che si formano nella distillazione secca della gomma elastica; e si riscontra pure in ciò che si raccoglie distillando il carbon fossile, gli olii fissi, gli ossi, le resine.

Si riscontra in copia maggiore fra i componenti del catrame di legno, di quello di litantrace, e non meno abbondantemente nell'olio animale rettificato e nell'olio empireumatico dei semi di rapa e della canapa. Hesse è d'avviso che veramente non sussista nei prodotti mentovati quando sono in istato grezzo, ma che s'ingeneri dal processo di purificazione a cui si sottopongono valendosi dell'acido solforico.

Per ottenerlo si comincia dal purificare l'olio empireumatico, cioè estratto dalla distillazione secca degli olii, aggiungendovi $^1/_4$ in peso di acido solforico. Si raccoglie il liquido più chiaro e più leggiero che sale a galla, e si rettifica con ugual parte in peso di acido solforico ed un poco di nitro. Si ridistilla di nuovo con acido solforico, si lava con potassa acquosa e poi con acqua sola, si rettifica, si secca sotto macchina pneumatica, e vi si fa digerire del potassio, finchè appaiono indizii che il metallo si ossida.

L'eupione è un liquido scolorito, mobilissimo, di forte potere rifrattivo. È insipido ed ha odore gradevole, somigliante a quello dei fiori. Non è conduttore dell'elettricità. Il suo peso specifico fu trovato = 0,65 a 20°. Raffreddandolo rimane liquido fino al di sotto di — 20°. Scaldandolo si dilata molto, di modo che prendendone 100 volumi a 20°, e portandolo a 17°, cresce fino a 104,5 volumi. È molto volatile, ed esala vapori sensibili alla temperatura comune. Gocciato su carta, vi forma macchie untuose, che svaniscono a poco a poco, e rapidamente al sole. Bolle a 47° e distilla inalterato. È infiammabile e arde di fiamma non fuliginosa.

Per la composizione corrisponde alla formola C^5H^{12}. Franckland opina che non differisca dall'idruro di amile, almeno per una parte, supponendolo una mescolanza di più corpi.

L'eupione è insolubile nell'acqua, lievemente solubile nell'alcole acquoso, miscibile facilmente coll'alcole assoluto, l'etere, gli olii fissi e gli olii essenziali. Può sciogliere il solfo ed il fosforo, ma solo coll'aiuto del calore. Scioglie molti corpi grassi, e la canfora con facilità; scioglie a caldo la gomma elastica, e tale soluzione, evaporando, lascia la materia sciolta coll'aspetto di una vernice secca.

Scioglie la resina, per la maggior parte, ma con

Digitized by Google

difficoltà ed incompiutamente; scioglie molti alcaloidi interamente, in ispecie coll'aiuto del calore.

È un corpo stabilissimo; non soffre alterazione dalla luce; non è decomposto dall'acido solforico, dall'acido nitrico, dagli alcali, dal potassio e dal sodio; non avrebbe neppure potere riduttivo sul permanganato di potassa.

Si combina col cloro, col bromo e coll'iodio senza che avvenga decomposizione.

EUPIRCROITE (*chim. miner.*). — Varietà di apatite, degli Stati Uniti, analizzata da Jackson:

PhO^5	45,75
FeO	2,00
CaO	49,94
Cl	0,13
Fl	0,60
H^2O	0,50
CO^2	1,22

EUSINCHITE (*chim. miner.*). — Varietà di Dechenite di Freyberg, ove sta associata ai minerali di piombo. Analisi di Fischer e Nessler:

VO^3	22,69
PbO	55,70
SiO^2	0,94
VO^2	20,49

EUTIOCRONICO ACIDO. Vedi vol. IV, pag. 300.

EUXANTICO ACIDO, $C^{24}H^{18}O^{11}$ (*chim. gen.*). — Fu detto anche acido purreico, e fu scoperto quasi nello stesso tempo da Stenhouse e da Erdmann nel *giallo indiano* o *purrea*.

L'origine del giallo indiano non fu peranco bene determinata. Kaempfer lo descrisse col nome di *massang de vaca*, e suppose che derivi dall'Africa, mentre Guibourt opinò che provenga dal nord dell'Asia od almeno dalle contrade settentrionali dell'India, desumendolo dall'odore fortissimo che ha di cuoio di Russia o del castoro di Siberia, ed anche dal nome di *naypoul kupur* onde era indicato nella dogana dell'Havre. Kaempfer lo ritenne una concrezione biliare che si forma nelle vescicole delle vacche, e Guibourt una concrezione del camello.

Il giallo indiano è in forma di concrezioni o di masse tondeggianti, di volume variabile, che possono avere fino a 5 o 7 centim. di diametro, coperte superficialmente di una specie di vernice nerognola, e nell'interno di un giallo dorato e con grana uniforme e polverosa. Toccandole hanno un po' dell'untuoso e si schiacciano con grande facilità fra i diti. Hanno l'odore che dicemmo e un sapore lievemente amarognolo. Esaminandole col microscopio sembrano formate per intero di cristalli piatti, gialli, trasparenti e della forma di ferro di lancia. Guibourt ne vide una seconda qualità di un giallo più pallido, pendente al verdognolo, di odore più debole, di aspetto più secco e quasi terroso, composto di particelle cristalline rotte, mescolate con una materia amorfa, come apparve col microscopio.

Stenhouse fu dell'avviso, circa all'origine, che sia di derivazione vegetale, e credette che consti del sugo di un albero, saturato colla magnesia, poichè consta di un sale magnesiaco, di un acido organico non azotato, che è l'acido euxantico.

Altri hanno creduto che sia un estratto dell'urina del bufalo.

Guibourt fece osservare in proposito che la composizione del giallo indiano è più complicata di quanto indicò lo Stenhouse. Trattandolo coll'alcole se ne sciolse una tenue quantità; coll'acqua si sciolse in copia assai maggiore, colorandola, specialmente per bollitura, di un giallo un po' bruno ed un po' verdognolo che somiglia a quello della bile; e la parte disciolta è un composto magnesiaco, d'onde l'acido cloridrico precipita copiosamente l'acido euxantico nella forma di fiocchi grigi. La parte poi che non si disciolse nell'acqua è di un giallo magnifico e corrisponde al 60 per 100 della sostanza primitiva; trattata coll'etere, gli cede in piccola quantità una materia gialla, cristallizzabile in begli aghetti raggiati, che sostengono un forte grado di calore senza decomporsi, e che indi si fondono e vaporizzano coll'apparenza di un fumo bianco e inodoro. Dopo il trattamento coll'acqua e coll'etere la parte che rimase indisciolta, stemperata in acqua e trattata con un poco d'acido cloridrico, fece effervescenza e perdette la tinta gialla, mentre si formò nel liquido un magma grigio e voluminosissimo. In allora scaldando il liquido si fece palese una seconda effervescenza molto protratta, che non sembrò derivare dalla decomposizione di un carbonato. Il liquido caldo, dopo feltrazione, depose de' fiocchi lievemente giallognoli nel raffreddare; ma la massima parte della materia organica rimase indisciolta nell'acqua, mentre si sciolse nell'alcole bollente, d'onde si rappigliò nel raffreddare in una massa di mammelloni raggiati.

Da quanto raccogliemmo dal Guibourt è manifesto che il giallo indiano merita nuovi studii: frattanto noi verremo raccontando quanto si conosce delle indagini dello Stenhouse e dell'Ermann.

Acido euxantico. — Per prepararlo si esaurisce con acqua bollente il giallo indiano, e si aggiunge acido cloridrico alla soluzione acquosa, che fa precipitare una materia vischiosa di odore fetido; in cambio della quale talvolta l'acqua estrasse dell'acido benzoico. Si prende il residuo che rimase indisciolto nell'acqua e che consta di euxantato di magnesia insolubile; si tratta con acido cloridrico diluito e bollente, il quale lo discioglie per intero, e la soluzione nel raffreddare depone l'acido euxantico in aghetti di tinta giallo-pallida.

È alquanto solubile nell'acqua fredda, in copia maggiore nella bollente, con agevolezza nell'alcole

Digitized by Google

in ebollizione, d'onde cristallizza. I cristalli che si formano dall'alcole acquoso contengono una molecola di acqua, e l'acido ne contiene tre molecole quando fu precipitato da una soluzione ammoniacale col mezzo dell'acido cloridrico. Scaldandolo fino a 130° perde tutta l'acqua combinata. Introdotto in campanella e scaldato gradatamente, dapprima si fonde, indi si decompone ingenerando un sublimato che è di euxantone. Trattato coll'acido solforico, produce dell'euxantone e dell'*acido emationico*; coll'acido nitrico ingenera dapprima l'*acido nitreuxantico*, e seguitando l'azione l'*acido coccinonico*, ingenerandosi in ultimo dell'*acido ossipicrico*. Col cloro e col bromo dà nascimento a prodotti di sostituzione. Sciolto nell'alcole assoluto e trattato con una corrente di gas cloridrico, forma euxantone; è disciolto dagli alcali, che si colorano di giallo.

Euxantati. — L'acido euxantico sarebbe monobasico, onde la loro formola generale corrisponde a $C^{21}H^{17}Me'O^{11}$.

Euxantato di potassa, $C^{20}H^{17}KO^{11}$. — Si prepara sciogliendo a blando calore dell'acido euxantico in una soluzione di bicarbonato di potassa. Cristallizza in aghetti di colore giallo chiaro, e che seccati a 120° ritengono una molecola di acqua, la quale non abbandonano senza decomporsi.

Quando si fa bollire l'acido euxantico con soluzione di potassa caustica concentrata, vi si scioglie facilmente e senza patirne decomposizione, quand'anche l'alcali sia in grande eccedenza; neutralizzando con acido cloridrico il liquido bollente, se ne separa una massa semifluida, amorfa, con una parte che galleggia a somiglianza di un olio. Raccolta su feltro, lavata con acqua ed anche non lavata, si converte a poco a poco in acido euxantico cristallizzato. Operando a freddo colla potassa, non si ottiene lo stesso effetto.

Euxantato d'ammoniaca, $C^{21}H^{17}(AzH^4)O^{11}$. — Cristallizza in aghetti splendidissimi di un giallo pallido, insolubili nell'alcole e solubilissimi nell'acqua e che incominciano a decomporsi verso i 120°.

Gli *euxantati di bario e di calcio* sono precipitati di color giallo più o meno gelatinosi.

Euxantato di magnesia. — Quando s'aggiunge dell'euxantato di ammoniaca, reso alcalino con una tenue quantità di ammoniaca libera, ad una soluzione di cloruro di magnesio contenente del sale ammoniaco, si depone un precipitato giallo ed amorfo, il quale è solubile nell'acqua bollente, che tosto si separa in forma gelatinosa di color giallo arancio, per indi trasformarsi col tempo in una polvere cristallina di un giallo splendente, non molto solubile nell'acqua, e che contiene da 9,20 a 9,75 per 100 di magnesia e 13,95 per 100 di acqua, la quale svanisce a 150°. È un sottosale che costituisce la parte principale del giallo d'India, forse con maggiore e più variabile quantità di magnesia. Diffatti Erdmann trovò 46 per 100 di magnesia nel giallo d'India, mentre il sottosale descritto non ne contiene che il 9,5 per 100.

L'*euxantato neutro di magnesia* sembra solubile nell'acqua.

Euxantato di piombo, $(C^{20}H^{17}O^{11})^2Pb$. — Si ottiene trattando una soluzione bollente di euxantato d'ammoniaca col nitrato di piombo. È in fiocchi di color giallo.

L'*euxantato basico di piombo*,

$$2(C^{20}H^{17}O^{11})^2Pb + PbO$$

si ottiene coll'aggiungere una soluzione alcolica bollente di acido euxantico ad una soluzione pure alcolica di acetato di piombo. È un precipitato giallo.

Euxantato d'argento. — È un precipitato gelatinoso giallognolo, alquanto solubile nell'acqua e che passa al bruno tenendolo esposto alla luce.

Una soluzione di euxantato d'ammoniaca precipita i sali ferrici in verde bruno e i sali ferrosi in verde pure bruno, stando allo Stenhouse; in bianco che passa al bruno pel contatto dell'aria, stando all'Erdmann. Nei sali ramici fornisce un precipitato gelatinoso giallo e duro, alquanto solubile nell'acqua pura; coi sali di manganese, di niccolo e di zinco dei precipitati di un giallo cedrino; col bicloruro di mercurio, dopo un certo tempo, un lieve precipitato giallognolo.

Derivati bromati e clorati dell'acido euxantico. — Furono studiati da Erdmann, il quale descrisse l'acido bibromoeuxantico e l'acido bicloroeuxantico.

Acido bibromoeuxantico, $C^{21}H^{16}Br^2O^{11}$. — S forma allorquando si tratta dell'acido euxantico stemperato nell'acqua col bromo in eccesso. Se ne ha un prodotto giallo e polveroso, quasi insolubile nell'acqua e nell'alcole freddo, che si fa sciogliere nell'alcole bollente, d'onde in gran parte cristallizza per raffreddamento, mentre l'altra parte si separa per evaporazione in istato amorfo. Cristallizzato od amorfo che sia, possiede la stessa composizione, e si comporta ugualmente coi reattivi. Forma colle basi dei precipitati gelatinosi ed incristallizzabili.

Acido bicloroeuxantico, $C^{21}H^{16}Cl^2O^{11}$. — Si forma quando si fa passare una corrente di gas cloro stemperato nell'acqua, finchè perda l'aspetto cristallino, acquisti il fioccoso e sia di un colore giallo più cupo. Si raccoglie il prodotto su feltro e si fa cristallizzare più volte nell'alcole bollente per averlo puro ed in isquamme cristalline splendenti di un giallo d'oro.

È un composto insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole freddo, assai più nell'alcole caldo, che dà origine cogli alcali e cogli ossidi metallici a precipitati gelatinosi, di colore tra il giallo e l'arancio e non possedenti forma cristallina.

Derivati nitrici dell'acido euxantico. — L'azione dell'acido nitrico sull'acido euxantico dà origine a varii prodotti, i quali sembrano diversi, a norma

Digitized by Google

della temperatura e della concentrazione dell'acido.

Acido nitroeuxantico, $C^{21}H^{17}(AzO^{8})O^{14}$. — Si stempera l'acido euxantico nell'acido nitrico freddo della densità di 1,31, e a termine di ventiquattr'ore se ne ha una massa granosa che si purifica facendola cristallizzare dall'alcole bollente.

È una polvere cristallina di un giallo pallido, pochissimo solubile nell'acqua ed alquanto più solubile nell'alcole. Si scioglie negli alcali colorandoli di giallo.

Il *nitroeuxantato di potassa* e quello d'*ammoniaca* sono in forma gelatinosa, e si fanno cristallini col tempo. Gli altri nitroeuxantati sono gelatinosi.

Acido cocchinico o *coccinonico*. — L'acido nitrico a caldo discioglie l'acido euxantico in colore arancione cupo; a un dato punto dello scaldamento ne avviene uno sviluppo violento di vapori rutilanti che perdura per qualche tempo anche dopo aver tolto il calore. Nel raffreddare il liquido depone l'acido coccinonico in forma di granelli cristallini gialli, i quali formano cogli alcali dei sali di colore scarlatto. Il *coccinonato d'ammoniaca* è solubile nel carbonato ammonico.

Nella reazione coll'acido nitrico si ottiene eziandio dell'acido ossalico, e protraendo la detta azione si forma dell'acido ossipicrico.

Derivato solforico dell'acido euxantico: acido emationico, $C^{14}H^{14}O^{12},SO^{3}$? — Quando si scioglie l'acido euxantico nell'acido solforico concentrato ed a freddo, poi si diluisce con acqua, precipita dell'euxantone $C^{20}H^{12}O^{6}$; feltrando, saturando il liquido col carbonato di bario o coll'ossido di piombo, ne precipita solfato di barita o di piombo, mentre il liquido rimane colorato di giallo. Operando colla barita ed evaporando accuratamente il liquido feltrato fuori del contatto dell'aria, se ne ha una soluzione fortemente acida di acido emationico libero, il quale può essere concentrato fino a consistenza sciloppo sa, purchè si operi a bassa temperatura. Scaldando ad ebollizione l'acido emationico si decompone e rende libero dell'acido solforico.

Si può anche trattare il liquido primitivo con barita caustica, con che si ha un sale baritico solubile, gommoso, acido, di un giallo bruno, il quale si decompone col sottoacetato di piombo, e il precipitato giallo ottenutone, decomposto a sua volta coll'idrogeno solforato, fornisce l'acido emationico libero.

Gli *emationati* alcalini e quelli di barita e di piombo, ridotti a secco, sono in masse gommose e gialliccie. Lasciandone le soluzioni in contatto dell'aria si decompongono con separazione di una polvere bruna e formazione di acido solforico. L'*emationato neutro di piombo* a cui si aggiunge dell'acetato basico dello stesso metallo ingenera un precipitato giallo che consta principalmente di emationato tripiombico.

EUXANTICO ACIDO NELLA FABBRICAZIONE DEI COLORI E NELLA TINTURA (*chim. tecn.*). — L'acido euxantico, come fu detto in altro luogo (*vedi* EUXANTICO ACIDO, *chim. gen.*), è la materia colorante pura del giallo indiano o purrea. Il giallo indiano puro è un bel colore che si preferisce spesse volte nella pittura ad olio ai cromati di piombo o di zinco, al solfuro di cadmio ed al giallo reale, che è il solfuro di arsenico preparato per via di precipitazione.

Il giallo indiano che si prepara a Parigi non pare che si ottenga purificando la materia grezza colla bollitura nell'acqua, sibbene mescendo l'acido euxantico o meglio l'euxantato di magnesia con allumina. Wagner ne analizzò $0^{gr},530$ seccati a 100°, e per la combustione n'ebbe un residuo bianco grigio contenente magnesia ed allumina, e del peso di $0^{gr},253$. Per conseguenza la materia colorante in 100 parti conteneva:

Sostanza organica ed acqua	52,3
Materie minerali	47,7
	100,0

Si accertò inoltre che la materia organica era acido euxantico, facendo bollire il color giallo coll'acido cloridrico, in cui si sciolse per intero, e d'onde si separarono aghetti di un giallo pallido aventi tutte le proprietà dell'acido euxantico.

La materia inorganica ottenuta dalla calcinazione componevasi di

Allumina	0,182 =	72
Magnesia	0,070 =	28
	0,252 =	100

La composizione trovata si accorda quasi compiutamente con quella della spinella $Al^{2}O^{3},MgO$, e diede il mezzo a Wagner di preparare il *giallo di euxantina*, quale appunto è fornito dal commercio di Parigi come materia colorante gialla insolubile.

Partendo dalle indagini di Abich, dalle quali risultò che la mescolanza di un sale di magnesia con un sale d'allumina in proporzione di equivalente per equivalente quando è aggiunta con sale ammoniaco a sufficienza perchè la magnesia da sola non precipiti coll'ammoniaca, se poi si tratta con ammoniaca a precipitare l'allumina, questa trae con sè anche la magnesia per formare un composto analogo alla spinella idratata artificiale, venne in pensiero di ottenere questo alluminato di magnesia per usarlo come un mezzo da prepararne delle lacche colle materie coloranti. E di fatto il composto alluminico magnesico gli riuscì acconcissimo, per la sua grande porosità e la forza precipitante sulle materie coloranti.

Partendo da quanto precede, Wagner preparò il giallo d'euxantina col processo seguente: si fanno sciogliere

Digitized by Google

Allume di potassa	gr.	45
Solfato di magnesia	»	13
Sale ammoniaco	»	6
Acqua	»	250

Dall'altro lato si fanno sciogliere alcuni grammi di acido euxantico nell'ammoniaca diluita, e si fa mescolanza dei due liquidi, poi si aggiunge a freddo nuova ammoniaca, evitando accuratamente di aggiungerne in eccedenza. Se ne forma un precipitato giallo molto voluminoso, il quale dev'essere lavato, spremuto e disseccato. Wagner confessa che il suo prodotto è inferiore per la bellezza della tinta al giallo d'euxantina che proviene da Parigi; ma non è dubbio che modificando e la natura dei sali di allumina e di magnesia adoperati, o la proporzione o il modo di procedere, non si possa uguagliare il prodotto francese.

Riuscì eziandio ad ottenere un bel giallo solido sulla tela di cotone mordanzandola con una soluzione di acetato di allumina e di acetato di magnesia, indi passandola in soluzione d'acido euxantico. Combinando poi questo modo di tintura con quella del tino per l'azzurro, n'ebbe un bellissimo verde non al dissotto di quello che si ottiene col carmino d'endaco e l'acido picrico.

Valendosi dell'ossido di zinco in cambio della magnesia, si forma un alluminato di zinco, il quale, sostituito a quello di magnesia, diede nascimento ad un bel giallo d'euxantina.

EUXANTONE (*chim. gen.*). — Fu scoperto da Stenhouse, che gli diede il nome di *purrenone*, e indi studiato accuratamente da Ermann. Si produce coll'aspetto di un sublimato giallo allorquando si scalda dell'acido euxantico da 160 a 180°. Si ingenera eziandio scaldando l'emationato di bario e quello di piombo, o trattando l'acido emationico secco con acido solforico concentrato, ovvero l'acido emationico in soluzione alcolica con una corrente di gas acido cloridrico.

Quando si opera per semplice sublimazione, l'acido euxantico dapprima si fonde, indi svolge vapor d'acqua e anidride carbonica, e finisce di sdoppiarsi senza incarbonire. Si tratta il prodotto coll'ammoniaca per togliere ciò che vi fosse di acido non decomposto e si fa cristallizzare il residuo nell'alcole.

È un corpo giallo, cristallizzabile in aghetti od in laminette lievemente solubili nell'acqua, nell'alcole freddo e nell'etere, facilmente solubili nell'alcole bollente. Scaldandolo accuratamente può essere sublimato per la massima parte senza decomposizione. È neutro perfettamente; si scioglie con facilità nella potassa caustica e nell'ammoniaca acquosa e concentrata in giallo, ma non negli alcali diluiti; dalla soluzione ammoniacale si depone inalterato per evaporazione. In soluzione alcolica è precipitato dall'acetato basico di piombo, ma non dall'acetato neutro, nè dalla barita, nè dalla calce. È decomposto dall'acido nitrico, che dapprima ne ingenera dell'acido porfirico e dell'acido ossiporfirico e in ultimo dell'acido ossipicrico.

Derivati clorati e bromati dell'euxantone. — Il cloro ed il bromo direttamente non danno prodotti di sostituzione coll'euxantone, ma si ottengono per altra via, cioè facendo sciogliere l'acido cloroeuxantico o l'acido bromoeuxantico nell'acido solforico concentrato e indi precipitando con acqua. L'acqua madre d'onde si separò il composto sostituito contiene del cloro o del bromo e dell'acido solforico in combinazione cogli elementi dell'euxantone (forse l'acido cloro- o bromo-emationico), e forma colla barita un sale solubile; non vi si riscontra nè acido cloridrico, nè acido bromidrico. Il cloroeuxantone cristallizza dalla soluzione alcolica in cristalli gialli e piumosi.

Bromoeuxantone. — Preparato come si disse, precipita in forma di una sostanza polverosa. Probabilmente è analogo per la composizione al cloroeuxantone, ma non fu peranco analizzato.

Derivati nitrici dell'euxantone. — Quando si tratta l'euxantone coll'acido nitrico a freddo, dapprima non si manifesta verun fenomeno, ma dopo qualche tempo la reazione incomincia, si svolgono vapori rossi e si separa nel raffreddare un composto d'indole acida, che è l'acido porfirinico; operando a caldo si ottiene l'acido ossiporfirinico.

Acido porfirinico, $C^{26}H^{10}Az^{6}O^{19}$. — È una polvere gialla e cristallina che forma col carbonato di ammoniaca un sale rosso di sangue, il quale è insolubile in un eccesso del carbonato, ed è pochissimo solubile nell'acqua.

L'acido libero è solubile in piccola quantità nell'acqua pura, insolubile nell'acqua inacidita, insolubile nell'alcole freddo, ma si scioglie nell'alcole bollente.

I *porfirinati* sono tutti di colore rosso e fanno esplosione allorchè si scaldano.

Il *sale ammoniacale* è di colore rosso di sangue; scaldato a 130° perde una parte dell'ammoniaca e ingenera un porfirinato acido, il quale si depone in cristalli piumosi dalla soluzione nell'acqua bollente.

I *sali di calcio, bario e piombo* sono precipitati di colore rosso, ai quali occorre molt'acqua per disciogliersi.

Il *sale di rame* è in fiocchi rossi che diventano cristallini, assumendo la forma di ottaedri acuti.

Il *sale d'argento* è un precipitato rosso.

L'*acido ossiporfirinico*, $C^{13}H^{5}Az^{3}O^{10}$, differisce dall'acido precedente in quanto che forma un sale ammoniacale rosso, che si scioglie con facilità nel carbonato d'ammoniaca. È in cristalli microscopici di color giallo, e il suo sale ammoniacale si ha in grani cristallini di colore rosso cupo.

Digitized by Google

Composizione dell'euxantone. — Erdmann attribuì all'euxantone la formola $C^{13}H^8O^4$, ed al cloroeuxantone la formola $C^{13}H^7ClO^4$. L'acido porfirinico sarebbe $C^{26}H^{10}(AzO^2)^6O^7$ e l'acido ossiporfirinico $C^{13}H^5(AzO^2)^3O^4$.

Laurent, per lo contrario, attribuì all'euxantone la formola $C^{20}H^{12}O^6$, perchè nella distillazione dell'acido euxantico oltre all'euxantone si ingenera dell'anidride carbonica e dell'acqua. Egli pertanto attribuì all'acido euxantico la formola $C^{21}H^{18}O^{11}$, d'onde l'equazione:

$$\underbrace{C^{21}H^{18}O^{11}}_{\text{ac. euxantico}} = \underbrace{C^{20}H^{12}O^6}_{\text{euxantone.}} + CO^2 + 3H^2O.$$

Baeyer, volendo verificare la formola dell'euxantone, ne diresse dei vapori su polvere di zinco scaldata, e n'ottenne una tenue quantità d'un idrocarburo semifluido somigliante al difenile, e ne concluse che non si può considerare come un derivato della naftalina, perchè le avrebbe dato nascimento nell'esperienza collo zinco. Avendo inoltre replicata l'analisi dell'euxantone, ne ottenne cifre che condussero esattamente alla formola $C^{13}H^8O^4$, composizione la quale fu riconfermata dalla genesi dell'*acido euxantonico* (*vedi*), il quale ha per formola $C^{13}H^{10}O^5$ e che si sdoppia facilmente in acqua ed in euxantone:

$$\underbrace{C^{13}H^{10}O^5}_{\text{ac. euxantonico}} = \underbrace{C^{13}H^8O^4}_{\text{euxantone.}} + H^2O.$$

A suo avviso, l'euxantone si riferisce ad un idrocarburo contenente due gruppi fenilici uniti da un atomo di carbonio, il metildifenile o il benzilfenile, e l'euxantone sarebbe un composto chinonico.

Baeyer, trattando a caldo l'euxantone con un poco di acqua ed amalgama di sodio, n'ebbe una soluzione che produsse cogli acidi un precipitato amorfo e bianco, il quale si colorò rapidamente in viola.

EUXANTONICO ACIDO (*chim. gen.*). — Quando si scalda euxantone con potassa fusa, succede scomposizione, e dapprima se ne ottiene un nuovo acido, l'*acido euxantonico* $C^{13}H^{10}O^5$; indi protraendo l'azione, se ne ha idrochinone, senza quasi mescolanza di altro prodotto.

È un acido debole che forma un precipitato giallo rossigno col sottoacetato di piombo. Sciolto nella potassa si ossida facilmente all'aria. È colorato in rosso dal cloruro ferrico, mentre col detto reattivo l'euxantone si colora di verde. Quando è scaldato perde acqua e rigenera l'euxantone; e lo stesso sdoppiamento succede quando se ne fa bollire la soluzione ammoniacale, d'onde l'euxantone si va deponendo in aghi gialli e voluminosi. È più solubile nell'acqua che non sia l'euxantone, e dalla soluzione acquosa bollente cristallizza per raffreddamento in mammelloni; deponendosi in lunghi aghi gialli quando invece si fa evaporare la soluzione fredda.

EUXENITE (*chim. miner.*). — Raro minerale, ortorombico, della famiglia dei tantalati. Durezza = 6,5; peso specifico 4,60. Colore nero bruno, rossastro per trasparenza negli spigoli più sottili; polvere bruna o giallastra. Al fuoco è infusibile; si scioglie nella perla di borace o di sal di fosforo, colorando in verde giallastro, per la reazione dell'uranio. Si trova a Jölster, a Tvedenstrand ed in altre località della Norvegia, in cristalli sparsi nel feldispato. Analisi di Scheerer, *varietà di Jölster:*

CbO^5,TaO^5	49,66
TiO^2	7,94
UO	6,34
CeO	2,18
LaO	0,96
YO	25,09
MgO	0,29
CaO	2,47
H^2O	3,97

EVANSITE (*chim. miner.*). — Fosfato idrato di allumina, amorfo, reniforme, incoloro o biancastro, o accidentalmente giallo o turchiniccio. Translucido; con frattura concoidale. Si trova a Zsetcznik (Ungheria), in concrezioni nella ematite bruna. Analisi di Forbes:

Ph^2O^5	19,05
Al^2O^3	39,31
H^2O	39,95
Insol.	1,41
	99,72

EVAPORAZIONE (*chim. gen.*). — Operazione colla quale si fa dissipare in tutto od in parte un solvente, affine di ottenere a residuo o il corpo fisso che vi era disciolto, od una soluzione più concentrata.

L'evaporazione si fa o a temperatura ordinaria ed all'aria libera, ovvero coll'aiuto del calore ed egualmente all'aria, oppure nel vuoto, oppure in un'atmosfera artificiale di un gas inerte, a seconda della natura del liquido volatile o del prodotto fisso che si vuole ottenere.

Se ne giova nei laboratorii di chimica per operazioni delicate nella purificazione delle sostanze e nella loro analisi; nelle officine farmaceutiche per certi preparati medicinali; in parecchie industrie, come nelle raffinerie di zucchero, nelle fabbriche degli estratti tintorii, nella concentrazione dell'acido solforico, nella preparazione di molti sali, ecc.

Evaporazione per l'uso analitico. — In questo caso ciò che importa principalmente è che l'operatore si ponga nelle condizioni volute acciò non avvenga perdita di materie, non si mescoli qualche impurezza col prodotto, non s'inalzi la temperatura oltre il conveniente, nè il contatto dell'aria o di qualche altro gas apporti alterazione.

Digitized by Google

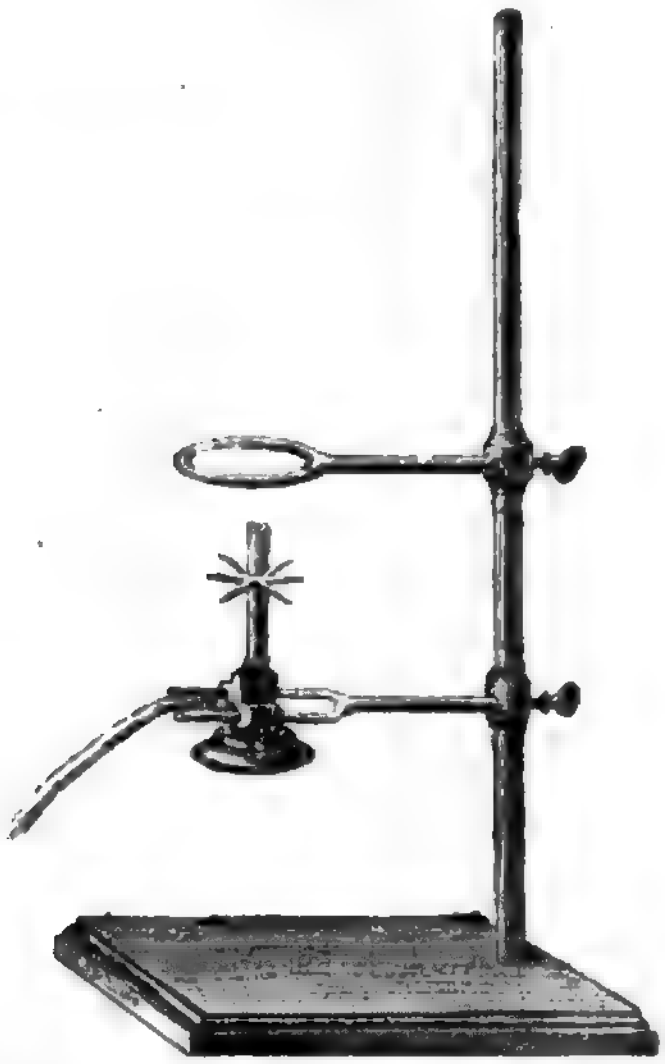
Fra i diversi usi dell'evaporazione, il più semplice è quello in cui si deve concentrare un liquido limpido senza ridurre il residuo a secco. Si versa a quest'uopo il liquido in una cassula (figure 245 e 246), che dev'essere piena fino a due terzi e non più, e si scalda in modo da evitare una bollitura

Fig. 245.

Fig. 246.

vivace, perchè potrebbero essere lanciate qua e là goccioline del liquido. Lo scaldamento si opera o in bagno maria, o in bagno di sabbia o di cenere, o finalmente colla fiamma immediata della lampada a gas od olio; il qual mezzo torna sempre profittevole quando si tratta di evaporare corpi non alterabili dal calore a quel grado, osservando però le diligenze opportune. La lampada a gas di Bunsen è acconcissima a quest'uopo (fig. 247), poichè col suo mezzo si può ottenere un grado di calore più o meno attivo,

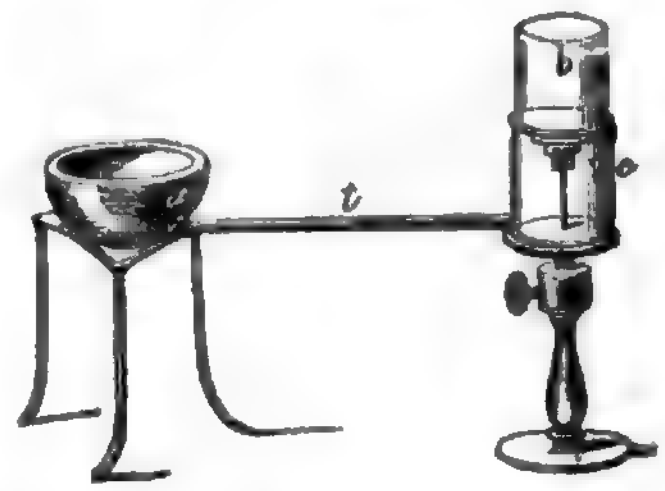
Fig. 247.



conforme si tiene la fiamma più o meno elevata. Acciò la cassula, che si colloca sull'anello che deve sostenerla, non risenta il lambire diretto della fiamma (con che potrebbe crepare facilmente, in ispecie se la lingua affocata la percuotesse in un punto troppo fortemente), è consuetudine di mettervi al dissotto un pezzo quadrato di tela metallica che impedisce l'inconveniente.

Quando si deve evaporare al bagno maria, la cassula deve essere collocata in recipiente emisferico di rame, pieno a metà di acqua, su cui è posto un cerchio dello stesso metallo, il cui foro è di grandezza appropriata a quella della cassula, che comunemente vi si sprofonda fino a metà della sua altezza. L'acqua pel bagno è scaldata ad ebollizione o ad un grado minore mediante lampada a gas, ad alcole, o ad olio; la figura 248 rappresenta un bagno maria *a* sostenuto da un treppiedi e sotto cui si pone la sorgente

Fig. 248.



calorifera ossia la fiamma della lampada. In questo apparecchio l'acqua del bagno maria è mantenuta a livello costante mediante un recipiente di zinco *c*. L'acqua occorrente per alimentare il bagno è fornita da una bottiglia capovolta *b* di vetro o di zinco, e il recipiente *c* comunica col bagno maria mediante il condotto *t*. Si capovolge la bottiglia *b*, la quale ha innestata nel collo una cannuccia di vetro la quale discende a pescare fino all'altezza del livello in cui l'acqua contenuta da *c* si equilibra con quella del bagno. Allorquando evaporando l'acqua in *a* decresce di altezza, succede anche un abbassamento in quella del recipiente comunicante *c*, tanto che restando libera l'apertura della cannuccia, entra per essa tant'aria, quanta è sufficiente affinchè n'esca un volume di acqua da rialzare il livello di quella del bagno e da rimanere di nuovo rinchiusa l'apertura della cannuccia.

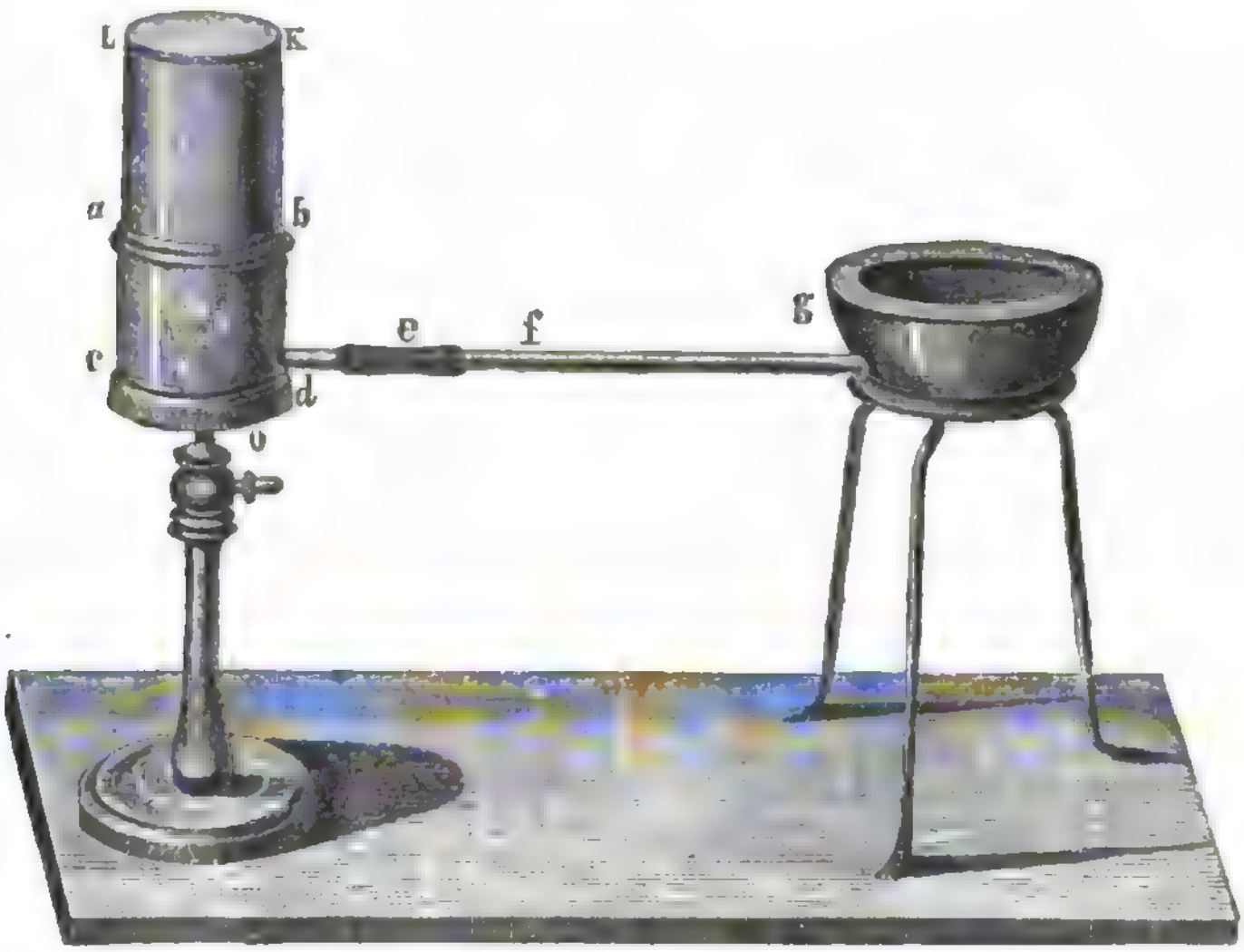
Un altro sistema di serbatoio è quello rappresentato dalla figura 249; *d* è la canna onde comunica il bagno col serbatoio di zinco *abcd*, il quale ha il diametro di 12 centimetri e l'altezza di 10. La bottiglia che somministra l'acqua, che è pure di zinco, è rappresentata dalle lettere *klhi*, ed è piena di acqua; l'altezza della parte cilindrica è di 17 centimetri, e il diametro del collo *ki* è di 3 centimetri, con un'apertura libera di 15 millimetri soltanto, chiusa dall'animella *m*. Quando si introduce la bottiglia nel recipiente sottoposto, l'animella urta contro

Digitized by Google

lo stelo *m*, che s'inalza a saldatura dal fondo del recipiente. Sollevando o abbassando il sostegno *o* si ottiene nel bagno maria il livello conveniente, il quale si mantiene stabile finchè dura l'acqua nella bottiglia capovolta. La comunicazione fra il serbatoio e il bagno maria è stabilita prossima al fondo di questa.

Se l'evaporazione si eseguisce in un locale in cui non si spanda polvere per l'aria, in allora non occorre tener coperta la cassula, ed è cosa molto comoda, poichè l'evaporazione succede più rapidamente; ma qualora si operi in un laboratorio in cui si muovano parecchie persone o si abbiano fornelli col fuoco di carbone acceso, si avrà la massima cura

Figura 249.



per garantire il liquido evaporante dal polviscolo, dalla cenere e da qualsivoglia altra impurezza. A quest'effetto si terrà coperta la cassula col mezzo di un foglio di carta da feltro, sostenuto da una bacchetta di vetro piegata a triangolo (fig. 250), tenendo ferma la carta con altra bacchetta di vetro, tenuta stabile mediante le due curvature in alto *ab* che formano gli estremi del triangolo. Si può anche avere due cerchi di legno sottile e pieghevole, fatti da un setaccio, uno de' quali entra nell'altro; si stende sul minore un foglio di carta, indi s'introduce nel maggiore, ed essendo stretto l'intraspazio fra i due cerchi, la carta vi rimane stabile e tesa. Si ha così, dice il Fresenius, una specie di tamburo comodissimo, che impedisce la discesa della polvere nel liquido e che si può togliere a piacere. Tuttavolta è da considerare se i vapori che esalano dal liquido non siano di tale natura da sciogliere le materie minerali contenute nella carta, come la calce, l'ossido di ferro, ecc.; poichè in detto caso si formerebbero gocciole del vapore condensato sulla carta stessa, le quali cadrebbero nel liquido sottoposto e lo inquinerebbero. In detto caso tornerebbe indispensabile di adoperare carta lavata con acido cloridrico diluito, affine di essere certi che le fossero tolte le materie solubili negli acidi.

Fig. 250.

In cambio di eseguire l'evaporazione in cassule di porcellana, si possono usare dei palloni di vetro, che si empiranno a metà, e si collocheranno col collo inclinato, in bagno di sabbia od a fuoco nudo, scaldando con lampada a gas o ad alcole, od anche con carboni accesi, avvertendo di usare la tela metallica nei tre ultimi casi.

Si può tenere caldo il liquido a lieve ebollizione, poichè il modo con cui sta inclinato il pallone impedisce che si disperdano spruzzi del liquido evaporante.

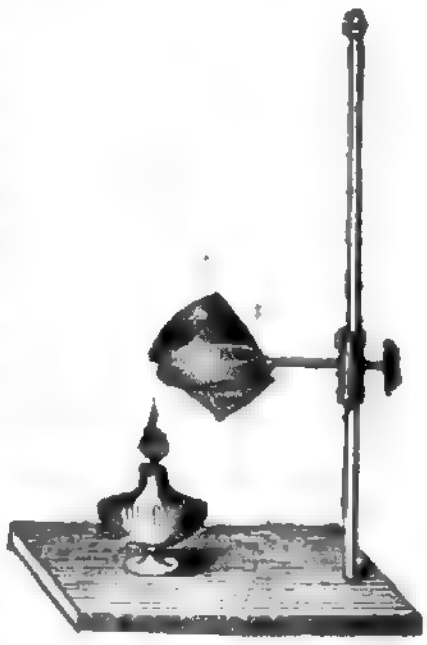
Talvolta si opera in una storta tubulata, tenendo la tubulatura aperta ed il collo lievemente piegato

Digitized by Google

verso l'alto, facendo così l'ufficio di tirante d'aria e favorendo l'evaporazione.

Nel caso in cui si debba evaporare un liquido che contenga un precipitato, converrà di procedere costantemente col bagno maria, poichè valendosi del fuoco diretto o del bagno di sabbia è difficile che non succedano de' sussulti, e che avvengano perdite per proiezioni di materie. I sussulti sono cagionati da piccoli scoppii di vapore, poichè la posatura solida che sta sul fondo si oppone all'equabile distribuzione del calore. Fino ad un certo punto si evita il detto sconcio facendo l'evaporazione entro crogiuolo inclinato, come si vede dalla fig. 251. La fiamma della lampada dev'essere situata in guisa che lambisca il crogiuolo al dissopra del pelo del liquido; nondimeno il bagno maria è da preferire.

Fig. 251



Allorquando il liquido da evaporare debba svanire tutto quanto e ne rimanga un residuo secco, si preferirà il bagno maria qualora torni opportuno; ma se la sostanza disciolta non concedesse di valersene, si dovrebbe scaldare la cassula dall'alto, collocandola in una stufa, di cui si scalderebbe la parete superiore o col mezzo di una fiamma direttavi opportunamente, o con acqua calda, o con sabbia calda.

Se la cassula deve essere scaldata dal basso, si dovrà cercare che il calore vi sia diffuso con uniformità, e che si abbia modo di moderarlo secondo il bisogno. Si userà un bagno d'aria formato con una cassula di lamiera di ferro, nel vano della quale si terrà sospesa la cassula di evaporazione o il crogiuolo, sostenendoli con triangolo di filo di ferro, in guisa che il recipiente evaporatorio stia a distanza di un centimetro ad un centimetro e mezzo dalle pareti della cassula di ferro. Quando lo scaldamento si fa colla fiamma diretta d'una lampada, il recipiente evaporatorio sarà tenuto a buona distanza dalla fiamma, e gioverà sempre che vi sia intrapposta una tela metallica, la quale distribuisce con maggiore eguaglianza il calore. Fresenius biasima in questo caso il bagno di sabbia, perchè impedisce che si possa moderare con prontezza il calore.

Comunque sia il mezzo prescelto, si dovrà fare attenzione perchè non isfugga il punto in cui il liquido incomincia a diventare denso; in allora non si deve mai perdere di vista d'impedire i sussulti moderando il calore a tempo debito, e schiacciando di continuo con bacchetta di vetro o con filo di platino le croste solide che si formano nella massa.

Allorquando una soluzione salina nell'evaporare si arrampica cristallizzando verso l'orlo del vaso e tende ad oltrepassarlo, sarebbe opportuno di scaldare per di sopra, dacchè l'arrampicamento produce delle perdite. Tuttavolta operando nel modo consueto si può fino ad un certo punto evitare l'inconveniente, spalmando l'orlo ed una parte della parete superiore interna della cassula con uno strato sottile di sego, che si applica confricandovi semplicemente contro il dito unto; con ciò si diminuisce l'adesione tra il liquido e il vaso.

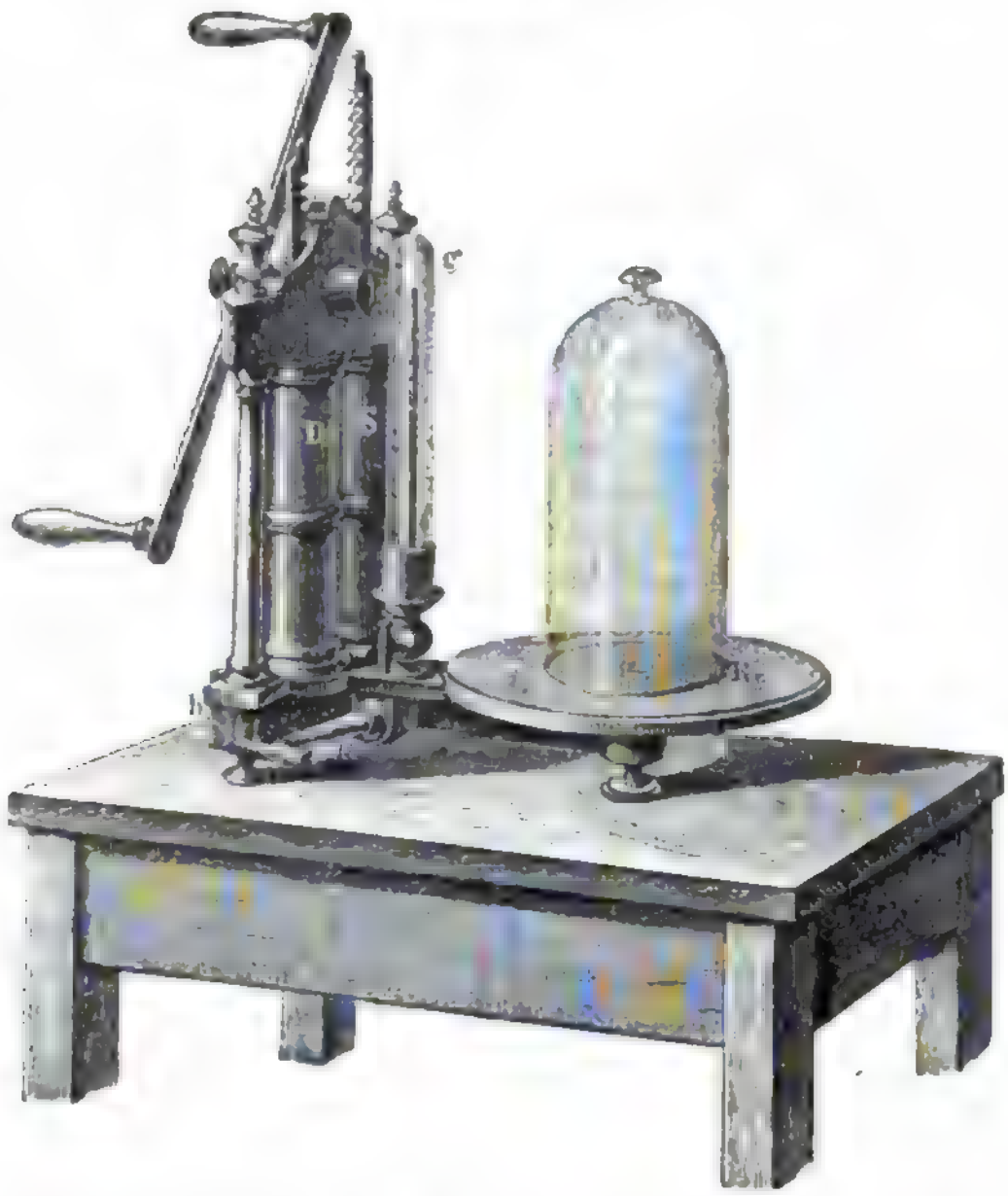
Se durante l'operazione si svolgono bolle gasose dal liquido, devesi avvertire che non ne succedano perdite. A sicurezza maggiore, si opererà entro il pallone tenuto col collo inclinato, o in bicchiere profondo e cilindrico, che si terrà coperto con un ampio vetro da orologio finchè continua lo sviluppo gasoso, indi si laverà con pipetta, raccogliendo l'acqua di lavacro nel bicchiere. Se devesi operare in cassula, si sceglierà grande a sufficienza perchè non cadano fuori spruzzi del liquido durante lo sviluppo gasoso, e si scalderà temperatamente finchè questo perdura.

La materia di cui è formato il vaso evaporatorio talvolta rimane intaccata dal liquido che vi si scalda dentro e rende impuro il prodotto da analizzare. Ad esempio, l'acqua distillata, fatta bollire in pallone di vetro di Boemia, finisce per intaccare il vetro ingenerando dei silicati solubili, a base specialmente di potassa o di soda insieme con calce. Il vetro si scioglie ancora, ed in proporzione assai maggiore, se l'acqua contiene un poco di alcali caustico o carbonatato; così pure se vi si fa bollire una soluzione concentrata di sale ammoniaco. Cogli acidi diluiti e bollenti si altera meno, fatta eccezione dell'acido cloridrico. La porcellana resiste assai di più all'azione dell'acqua e dei liquidi alcalini: ma è il contrario pel sale ammoniaco e per gli acidi diluiti, che l'intaccano più che non sia pel vetro. È chiaro adunque che nei casi di analisi esattissima torna necessario di valersi di vasi di platino o di argento, i quali però non potrebbero servire quando il liquido evaporante contenesse cloro, iodio o bromo liberi, o sostanze che potessero svilupparli. Nei vasi di platino si possono evaporare i liquidi alcalini caustici, ma non fino al punto di fondere il residuo. Le cassule di argento possono valere pei liquidi caustici e per molti sali neutri, ma non pei liquidi acidi e per quelli che contengono dei solfuri alcalini.

In quei casi nei quali non si può evaporare le soluzioni all'aria libera nè col mezzo del calore, è necessario che si tragga partito della facilità onde si rende pronta la volatilizzazione del solvente nel vuoto. Si adopera a quest'effetto la macchina pneumatica, e

può bastare quella del sistema più conosciuto, in cui l'estrazione dell'aria si conduce fino a 2 o 3 millimetri di pressione (fig. 252). Si colloca il liquido da evaporare entro cassuline di platino o vetro da orologio nel piatto R e sotto la campana B, spalmando con un poco di sego od altra composizione grassa adatta l'orlo della campana, acciò combaci meglio sul piatto, e indi si eseguisce il vuoto conducendolo più o meno innanzi a seconda della natura della sostanza, e si fa agire di tempo in tempo lo stantuffo di mano in mano che si vede dal manometro crescere la tensione interna per la formazione del vapore nella campana. Abbiamo detto a seconda della natura della sostanza, poichè ve ne ha che non sostengono il vuoto quasi perfetto senza decomporsi. Talvolta, per accelerare l'evaporazione ed ottenere più sicuramente la separazione totale dell'acqua dalla materia che si vuole essiccare, conviene collocare sotto la campana

Figura 252.



anche un bicchiere od altro recipiente adatto, contenente od acido solforico, o cloruro di calce fuso, o calce viva, posto accanto alla cassulina del liquido che deve evaporarsi, o al dissotto con un triangoletto sul vaso, perchè vi si possa collocare la cassulina.

Acciò l'operazione riesca nel modo migliore possibile, occorre che la campana suggelli esattamente sul piatto, in guisa che la macchina possa mantenere il vuoto per varii giorni. L'acido solforico come disseccante da principio esplica un'azione gagliardissima, indi va indebolendo di mano in mano che condensa il vapore acqueo. Conviene adunque che si agiti di tempo in tempo per mescolare lo strato inferiore che è più concentrato, col superiore che è già diluito, o meglio ancora mutarlo allorchè sia cresciuto di volume per un quinto all'incirca. È indispensabile che esso non sia in contatto mai colla sostanza che evapora; e fa d'uopo aver riguardo che quando si fa il vuoto per la prima volta, e svolge in allora bollicine d'aria, queste non disperdano della sostanza, poichè nello scoppiare dalla superficie dell'acido ne fanno spruzzare qualche gocciolina.

L'acido, perchè operi sollecitamente, deve essere in vaso molto ampio, per cui la superficie assorbente sia più volte quella del liquido che evapora.

In quei casi nei quali non occorre un vuoto perfetto, si può ottenere lo scopo senza bisogno di valersi della macchina pneumatica. Si colloca il recipiente dell'acido e la cassulina colla sostanza da evaporare sopra una lastra di vetro di grandezza sufficiente e spalmata di sego, che si copre con una campana col labbro smerigliato e che combaci sulla lastra in modo da non lasciare interstizii. Si solleva la campana e vi s'introduce sotto una lampada ad

Digitized by Google

alcole, lasciando che la fiamma vi arda per qualche minuto, e poscia si rimette immediatamente la campana sulla lastra di vetro come si fa nell'applicazione delle ventose. Il calore prodotto dalla lampada fa dilatare notevolmente l'aria nella campana, in cui si produce un vuoto imperfetto mentre va raffreddandosi.

Nella evaporazione in genere, e particolarmente nel caso delle analisi, occorrono eziandio altre precauzioni, le quali non devono essere trascurate, e sono:

1° Che allorquando la materia si è addensata al punto da avere la consistenza sciloppo sa, fa d'uopo che si agiti di continuo fino a secchezza, dacchè lo svaporare si fa più lento, cresce il punto di scaldamento della sostanza, e si corre rischio che si sollevino sbuffi di vapori che ne lancierebbero fuori degli spruzzi. Il rimuovere, mentre impedisce tale sconcio, agevola contemporaneamente lo sviluppo del vapore;

2° Che nell'apparire dei grumi si curi di schiacciarli e stemperarli insieme colla parte liquida, acciò la essiccazione si compia con uniformità per tutta la massa;

3° Che quando si tratta di evaporare liquidi molto diluiti, come sarebbero acque potabili o minerali, si devono distribuire in più cassule che si tengono coperte con carta, o meglio in più fiaschi o palloni di vetro, ponendoli inclinati, e turandoli anche con una carta a cartoccio conico, affine d'impedire l'ingresso del polviscolo volitante per l'aria e delle ceneri che si sollevano dal focolare.

Nel caso suddetto l'evaporazione sarà spinta fino ad un certo punto; indi si uniranno i residui concentrati insieme col precipitato, lavando poi i palloni con altr'acqua, che si aggiunge ai residui, in guisa che nulla vi rimanga aderente.

Si può anche, per le acque minerali, evaporare in cassule ampie od in bacini, tenendole coperte con coperchio sollevato alquanto, ed il cui fondo sia convesso al dissotto, acciò l'acqua che vi si condensa ricada nella cassula o nel bacino, seco trasportando le particelle di materia che la bollitura avesse fatto spruzzare in alto.

In qual modo si proceda a pesare i residui ottenuti dalla evaporazione. — Compiuta l'evaporazione, rimane da pesare il residuo. Facendo astrazione in questo luogo dalle sostanze insolubili, di cui si tratterà in PRECIPITATI (*vedi*), la pesata si eseguisce comunemente nello stesso recipiente in cui fu compiuta l'evaporazione. Giova a ciò in modo particolare una cassulina di platino avente da 4 ad 8 centimetri di diametro, che si chiude con coperchio, od un grande crogiuolo di platino, preferendoli a quelli di porcellana, perchè, data uguale capacità, sono più leggieri.

Talvolta la quantità del liquido è tale che occorrerebbe un tempo troppo lungo per evaporarlo a poco a poco in una cassulina od in un crogiuolino. In questo caso si comincia a concentrare il liquido in una cassula grande, e si compie l'evaporazione nella piccola, in cui si fa la pesata. Per travasarlo si ungerà lievemente il becco della cassula col sego e si farà scendere il liquido per bacchetta di vetro (figura 253). Fatto il travasamento, si laverà la cassula con pipetta, finchè una gocciola dell'acqua dilavata, svaporata su foglia di platino, non lasci residuo.

Fig. 253.

Allorquando il liquido fu raccolto nella piccola cassula, e che l'evaporazione fu condotta tanto in nanzi quanto è possibile col bagno maria, si dovrà distinguere se il residuo debba essere scaldato al calore rosso, o no. Nel caso primo si copre la cassulina col suo coperchio di lamina sottile di platino, oppure con lastrina sottile di vetro, e si scalda gradatamente, tenendo a distanza considerevole la fiamma che vi sta al dissotto, fino ad avere scacciata tutta l'acqua intrapposta. In appresso si porterà il calore al rovente, togliendo la lastrina di vetro in caso che si fosse adoperata in cambio del coperchio di platino.

Raffreddata la cassula sotto campana con acido solforico affinchè non assorba umidità dall'aria, si porterà a pesare col suo contenuto lasciandola coperta. Se la sostanza contiene acqua di decrepitazione, come il sale marino, in allora farà d'uopo, compiuta l'essiccazione nel bagno maria, di scaldarla a qualche grado al dissopra di 100° in bagno d'aria o di sabbia prima di farla arroventare.

Se il residuo sia di natura che non si possa scaldare a rovente, come sarebbe una materia organica od un sale ammoniacale, se ne compirà l'essiccazione nella cassulina a temperatura conveniente. In molti casi può bastare il bagno maria; in altri occorrono il bagno d'olio o d'aria. Comunque si debba scegliere, l'essiccazione dovrà essere condotta al punto che si trovi un accordo perfetto tra la penultima pesata e l'ultima, infrapponendo un intervallo tra l'una e l'altra di un quarto d'ora a mezz'ora, e ricollocando nel frattempo la cassulina nella stufa. In ciascuna pesata dovrà tenersi coperta col suo coperchio.

Posto che un liquido non contenga che una tenue quantità di un sale di potassa o di soda da pesare, misto con un sale ammoniacale (come succede non di rado), Fresenius preferisce al metodo descritto di sopra, di valersi del seguente. Si svapora la massa salina al bagno maria in una cassula grande, si riduce a secco scaldando a temperatura alquanto su-

Digitized by Google

periore dei 100°, indi con una spatolina di platino si trasporta in cassulina di vetro, che si colloca sotto campana con acido solforico. Il rimanente del sale aderente alla cassula maggiore si fa sciogliere in un poco d'acqua, aspergendola con pipetta, e la soluzione si fa cadere nella piccola, con cui si fa la pesata e si evapora a secco. Dopo ciò vi si aggiunge a poco a poco, o in una sola volta, la materia che fu travasata nella cassulina di vetro, e qualora ne rimanesse aderente qualche particella, si laverà con un poco di sale ammoniaco in polvere o di altro sale ammoniacale, che si farà puranco cadere nella piccola cassula della pesata. Questa poi si scalderà a gradi con fiamma d'alcole o di gas, portandola al rovente, nè cessando finchè non cessino i fumi del sale ammoniacale che svapora per l'alta temperatura. Compiuto l'arroventamento, si lascierà raffreddare la cassulina fino ad un certo punto e si raffredderà sotto campana con acido solforico.

È sconsigliato l'uso dell'acqua o di un solvente qualunque per togliere le particelle di sostanza rimaste aderenti alla cassulina di vetro, dacchè la pratica dimostrò che facendo così si corre rischio di qualche perdita.

Evaporazione per la semplice concentrazione e la cristallizzazione. — Dopo avere trattato della evaporazione per quanto occorre nelle operazioni analitiche, passeremo a dire del modo con che si eseguisce sia per concentrare semplicemente un liquido, sia per ottenere cristallizzato un corpo disciolto, sia pei bisogni farmaceutici e per quelli delle officine industriali.

Fa d'uopo talvolta di avere un dato corpo sciolto in un liquido volatile e in soluzione troppo diluita; in tal caso conviene ridurre a minor volume la quantità del solvente, ed a ciò si procede col mezzo dell'evaporazione. Questa poi si fa o a temperatura ordinaria e quindi con lentezza, lasciando esposto il liquido entro un recipiente poco profondo ed ampio, in condizione di provocare l'evaporazione del liquido con qualche mezzo artificiale, quando sia tardo ad evaporare, come l'acqua. Bisogna che il recipiente sia collocato in luogo dove la corrente dell'aria si rinnovi con rapidità; laonde non entro una stanza od altro luogo chiuso, ed in cui per cagioni naturali l'aria non si conservi pregna di umidità. Per esempio, ponendo la cassula vicino ad una finestra socchiusa, d'incontro alla fessura per cui l'aria esterna s'introduce, la evaporazione succede assai più rapida che non se il liquido fosse collocato nel mezzo della camera. Si può anche, per sempre più agevolare l'operazione a temperatura bassa, e quando si tratta di corpi in piccola quantità e in non molto liquido, disporre la cassula in un apparecchio, pel quale si fa passare una corrente continua di aria secca, traendola dal di fuori col mezzo di un aspiratore.

Se il liquido da evaporare fosse molto volatile, come l'alcole, l'etere, il solfuro di carbonio, in allora non occorrono gli espedienti che abbiamo accennati per l'acqua, dacchè la dissipazione del liquido succede spontaneamente con bastevole celerità.

Posto poi che nulla si abbia da temere dall'applicazione del calore, si procederà o a fuoco diretto, o in bagno di sabbia, o in bagno maria, secondo la natura del liquido da evaporare e della sostanza contenuta; avvertendo che, trattandosi di liquidi costosi e che spandono vapori facilmente infiammabili, giova sempre eseguire l'evaporazione entro un apparecchio distillatorio, per raccogliere quella parte che si perderebbe disperdendosi per l'aria.

Si usa eziandio il vapore sopraccaldo, in apparecchi distillatorii appositi, per concentrare certe soluzioni, od il calore ed il vuoto ad un tempo, come, per esempio, nella condensazione degli sciloppi di zucchero ed in quella degli estratti farmaceutici.

Succede in qualche caso che l'evaporazione del solvente in una operazione chimica apporta svantaggio in cambio di essere utile, perchè la soluzione nel concentrare provoca reazioni le quali sono il contrapposto di quelle che si vogliono provocare. Ad esempio, allorquando si fa bollire una mescolanza di carbonato di potassa sciolto in acqua e d'idrato di calce, a conseguire l'idrato di potassio o potassa caustica, se si lasciasse evaporare troppo innanzi il liquido, ne avverrebbe che in ultimo si avrebbe a prodotto del carbonato di potassa e non l'alcali causticizzato. Ciò succede perchè quando il carbonato di potassa è in soluzione acquosa discretamente diluita fa scambio coll'idrato di calcio in modo da risultarne idrato di potassa; mentre allorquando la soluzione si rese concentrata, l'idrato di potassio opera uno scambio inverso col carbonato di calce formatosi. Per conseguenza è necessario che durante la bollitura si aggiunga acqua calda a rimettere quella che si andò dissipando; cautela che si deve osservare anche in altre operazioni somiglianti.

Un'altra maniera di evaporazione (quando si hanno due liquidi misti ambidue evaporabili) è quella di chiudere il liquido entro un tale recipiente, di parete porosa, e per la cui porosità uno solo dei liquidi possa disperdersi nell'ambiente circostante. Se a tale effetto si versa dell'alcole acquoso entro una vescica digrassata, e si lega nella parte aperta, poi si tiene in luogo tiepido, succederà che l'alcole si verrà condensando, perchè il suo vapore non può traspirare per la membrana, mentre l'acqua ne traspira con facilità (*vedi* ALCOLE).

EVAPORAZIONE (*chim. tecn.*). — In molte industrie una delle operazioni più importanti è quella di ridurre ad una data concentrazione la materia utile sciolta in un liquido volatile, od anche fare in modo che tutto il liquido svanisca, e la materia che

by Google

si vuole ottenere rimanga sola come residuo fisso. Tale operazione è quella che ha il nome di *evaporazione*.

Perchè il liquido o solvente evapori occorrono diverse condizioni essenziali:

1° che il liquido trovi di continuo il calore sufficiente che deve rendere occulto od assorbire nell'atto in cui si converte in vapore;

2° che il vapore formato si dissipi con facilità, comunque sia il modo, che è quanto dire che lo spazio nel quale immediatamente si diffonde si trovi costantemente libero dal vapore che si è formato precedentemente;

3° che la superficie del liquido sia ampia al più possibile, o moltiplicata e rinnovata, in modo che i punti d'onde si fa l'evaporazione siano molto frequenti.

A seconda della soluzione che si deve evaporare, della quantità o volume di essa, della natura e costo del residuo utile, della natura e prezzo del liquido da evaporare, si preferiscono sistemi diversi, nei quali l'industriale cerca sempre di unire i seguenti vantaggi:

1° che nell'operare si consumi il minor tempo possibile;

2° che la sorgente calorifica sia meno dispendiosa che si possa;

3° che il prodotto riesca della qualità più apprezzata;

4° che il totale delle diverse manipolazioni fornisca la materia di ottima qualità e di costo minimo.

I modi diversi dell'evaporazione si ottengono come segue:

1° per dissipazione spontanea del solvente all'aria libera;

2° col mezzo di una corrente di aria sforzata;

3° scaldando col mezzo di un focolare o del vapore in recipienti adatti;

4° tenendo il liquido nel vuoto, d'onde si va togliendo il vapore con espedienti appropriati.

Verremo descrivendo di mano in mano i modi accennati coi debiti particolari, riferendoci tuttavolta, quando occorra, ai casi parziali, quali sono trattati specificatamente in diversi luoghi di quest'Opera.

Evaporazione spontanea ad aria libera. — Allorquando l'aria non è satura di umidità, avviene alla superficie dell'acqua, in ragione della temperatura, una vera evaporazione spontanea, la quale, sebbene sia lenta, nondimeno è produttrice di effetti considerevoli allorchè si può distendere il liquido per uno spazio di grande ampiezza.

Dalton dimostrò che uno spazio pieno di un fluido elastico, come nell'atmosfera, è capace di saturarsi di una quantità di vapore uguale a quella che riceverebbe qualora fosse vuoto; ma vi è una differenza, la quale sta in ciò che il vapore vi si diffonde più lentamente che nel vuoto (in cui, può dirsi, la diffusione è immediata), poichè le molecole del vapore incontrando quelle dell'aria trovano ostacolo a un rapido movimento da una specie di attrito molecolare. Siccome poi nell'evaporazione si ingenera raffreddamento, pel calore che si rende latente, è facile argomentare che, ponendo una soluzione a concentrarsi spontaneamente, non si può avere effetto sollecito che in paesi caldi, come nelle regioni meridionali, ove il sole nella stagione estiva serve da sorgente calorifera quotidiana e fa quasi l'ufficio di focolaio. Tali condizioni si ottengono nelle saline vicino al mare, ove l'acqua marina è condotta entro grandi serbatoi di poca profondità e di considerevole estensione, ed ove vanno via via concentrandosi e forniscono sale da cucina. Nell'operazione che si compie per ogni anno si riesce a concentrare convenientemente per evaporazione spontanea 1000 m. c. di acqua per ciascun ettare.

Il rinnovamento dell'aria giova, insieme coll'azione del calore solare, ad accelerare la trasformazione dell'acqua in vapore; onde quanto più un luogo sarà esposto a venti secchi e frequenti, tanto più la concentrazione si farà con rapidità.

Nei paesi meno caldi si è procurato ingegnosamente di supplire alla forza minore del calore solare mediante certe disposizioni di apparecchi, in cui la superficie del liquido evaporante rimane talmente moltiplicata, che la formazione del vapore succede con notevole sollecitudine. A Moutiers, nella Tarantasia (Savoia), si agevola la concentrazione delle acque salse, che ivi sgorgano in abbondanza, con certi *edificii di graduazione*, di cui diamo la figura (fig. 254). Sono costrutti di travi di legno connessi insieme stabilmente e sostenuti da basi in muratura. Nel fondo vi ha un serbatoio B' B che riceve l'acqua salsa concentrata, e fra le travi sta un mucchio F di fascine di pruni selvatici o di altre piante ramose e di legno duro, sovrapposte in modo da formare un alto e largo muro, e con tale distanza da ramoscello a ramoscello, che l'aria possa facilmente passarvi frammezzo. L'altezza di tali edifizii è tra i 10 e i 15 m., e se ne hanno parecchi collocati uno presso l'altro, in guisa che la loro lunghezza totale può raggiungere dai 400 ai 500 metri.

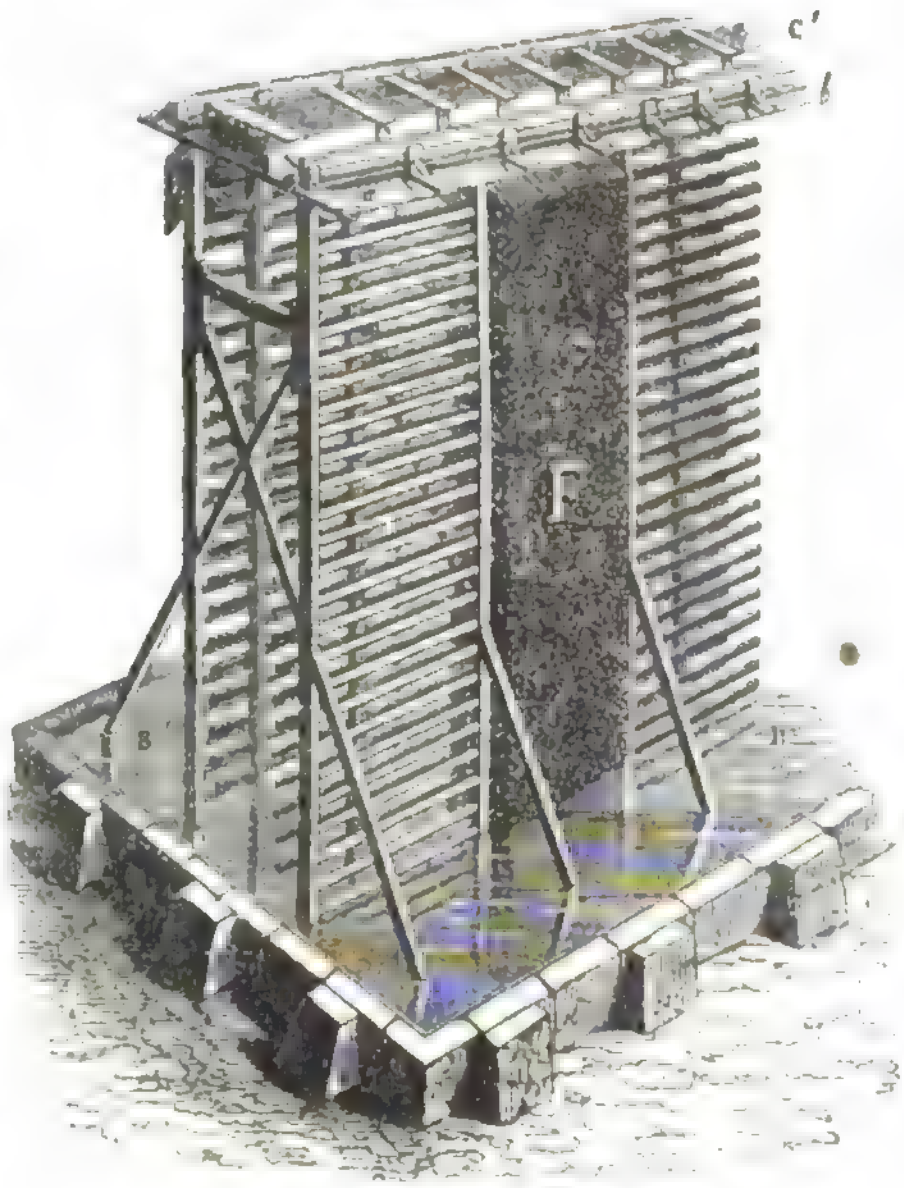
Sull'alto dell'edifizio e per tutta la sua lunghezza scorre un canale C C', pieno dell'acqua salsa da evaporare, e che ha ai due lati dei forellini per cui l'acqua cade a guisa di pioggia sulle fascine, sparpagliandosi tra le fascine tanto da rimanervi ben suddivisa. L'edificio è poi collocato in situazione tale da stare a rincontro alla direzione del vento dominante colla parte d'onde emergono le fascine. Inoltre si ha l'avvertenza che le gocciole cadano da un lato soltanto, cioè da quello che riceve l'impressione immediata del vento, poichè, trascurando la detta precauzione, una parte delle gocciole sarebbe trasportata

Digitized by Google

al di fuori dell'ambito della superficie evaporante.

Così facendo le acque si raccolgono nel serbatoio B B' concentrate fino ad un certo punto; ma poiché non sarebbero dense abbastanza, fa d'uopo che si facciano salire col mezzo di una tromba al dissopra di un edificio successivo, e dal serbatoio di questo ad un terzo e ad un quarto, che è quanto a dire, fino a tanto che abbiano raggiunto il grado di concentrazione conveniente perchè torni conto di compierne l'evaporazione entro grandi caldaie, che si scaldano a fuoco diretto. (Sobrero).

Figura 254.



Evaporazione col mezzo di una corrente d'aria sforzata. — Montgolfier fino dal 1794 ebbe il pensiero di concentrare i sughi dei frutti, in cui la fermentazione si suscita rapidamente col mezzo di una corrente d'aria scaldata da 40 a 50°, che faceva gorgogliare nel liquido. Teoricamente è un processo che dovrebbe riuscire economico, dacchè non è difficile mettere in moto volumi ragguardevoli d'aria. Egli misurò inoltre quanta fosse la quantità di acqua evaporata in autunno da 1 m. c. di aria, e trovò che ascendeva a 3 gr.

Curandau propose, nel 1811, di valersi dell'aria scaldata col mezzo di una stufa, facendola indi passare attraverso una torre quadrata, contenente una colonna di tele metalliche per la quale andasse spandendosi il liquido. Parmentier nel 1812 fece la prova di spingere dell'aria scaldata in una soluzione da evaporare contenuta in un vaso lenticolare foracchiato da un numero grandissimo di pertugi: ambedue questi assaggi non furono posteriormente ripresi.

Kneder prese nel 1829 una patente di privilegio in Inghilterra per concentrare gli sciloppi col mezzo dell'aria calda spinta dal liquido attraverso piccoli tubicini immersi nel medesimo; fu anzi eretta una raffineria di zucchero col sistema mentovato, che poscia non trovò imitatori.

Brame-Chevalier nel 1833 ripigliò l'idea di Kneder per le soluzioni zuccherine da evaporare a bassa temperatura e fece giungere l'aria calda nella parte inferiore delle caldaie contenenti lo sciloppo, tra un doppio fondo la cui parte superiore era gremita di fori capillari, che lo sciloppo non poteva traversare, per la sua vischiosità, allorchè l'aria cessava di gorgogliare.

Il calore latente necessario all'evaporazione dell'acqua essendo fornito da graticole a vapore che mantengono costante la temperatura dello sciloppo, e l'aria attraversandolo con troppa rapidità per iscaldarsi allo stesso grado, si ebbero i risultati seguenti: la macchina soffiante forniva 10 m. c. di aria per minuto; l'aria entrava a temperatura di 135° e ne usciva a 95° e trasportava seco 30 chilogr. di acqua per minuto, mentre lo sciloppo rimaneva alla temperatura di 75 a 80°. Ma la complicazione dell'apparecchio per il suo costo elevato fece sì che non si sostenesse nell'industria, tanto più dopo gli effetti ragguardevoli che si ottennero in confronto da quella a cottura nel vuoto, in cui lo sciloppo non è agitato di continuo dalle bolle d'aria che fanno impedimento alla cristallizzazione dello zucchero.

Tuttavolta, sebbene il processo primitivo di Montgolfier non si potesse applicare per la fabbricazione dello zucchero, non manca di un certo pregio, e fu modificato convenientemente per la concentrazione di quei prodotti pei quali è necessaria una bassa temperatura, dacchè oltrepassando certi limiti di calore si alterebbero con agevolezza. Ed in effetto se ne valgono per la preparazione del latte solidificato e per altre conserve somiglianti.

Evaporazione in vasi aperti per l'azione diretta del fuoco. — Uno dei casi più frequenti di evaporazione, usitato quasi ad ogni momento nelle arti, è quello di concentrare le soluzioni acquose entro caldaia collocata direttamente sul focolare. Tra i diversi sistemi è il più semplice ed il più economico, onde si adopera sempre allorchè la natura del corpo

Digitized by Google

disciolto non addimanda delle condizioni speciali.

Allorchè si scalda un liquido, la quantità d'acqua vaporizzata è proporzionale alla tensione del vapore che si svolge a temperature diverse. L'esperienza dimostrò che per 1 metro di superficie l'acqua scaldata a 40°, essendo in quiete l'aria circostante, vaporizza in quantità corrispondente ad 1 chilogr. nel termine di un'ora. Da ciò si potrà dedurre in qualunque caso quant'acqua fu evaporata per m. q., posto che la sorgente calorifera sia tale che impedisca un abbassamento della temperatura.

La quantità poi di calore tanto latente che sensibile del vapore d'acqua corrispondendo a 651 calorie, ed 1 chilogr. di litantrace sviluppando 7500 calorie nella sua compiuta combustione, è manifesto che per 1 chilogr. del detto combustibile si potranno evaporare $\frac{7500}{651} = 11^{chil.},1$ d'acqua. Ma si fa una perdita di calore pel camino, la quale non è minore di 0,15 a 0,20, onde il termine estremo della quantità di acqua evaporabile da 1 chilogr. di litantrace non oltrepasserà i 9 chilogr. a $9^{chil.},50$ d'acqua. Il consumo assoluto del combustibile non dipende teoricamente dalla temperatura dell'evaporazione, purchè sia bruciato per intero e tutto convertito in anidride carbonica; ma in realtà torna minore a una temperatura bassa, più che ad una elevata, perchè nel primo caso è meno la perdita del calore per irradiamento.

Dalla condizione frattanto di avere nel focolare una combustione non troppo attiva e da quella di avviare i prodotti della combustione nel camino ad un grado poco elevato, consegue chiaramente che i migliori effetti saranno conseguiti con quei sistemi nei quali si farà circolare la fiamma molto lungamente all'intorno della caldaia, in guisa che nell'atto di passare nel camino lambisca le parti più fredde del liquido evaporante.

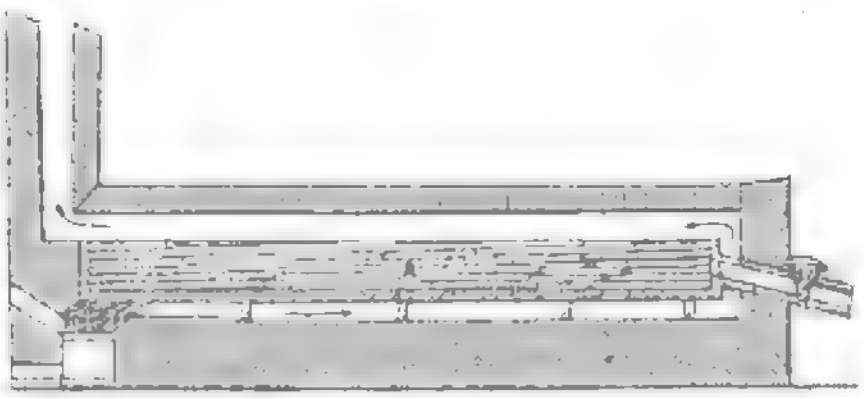
Devesi ancora tener conto che quando una caldaia è esposta a fuoco diretto non deve avere il fondo troppo vicino alla grata, affinchè non raffreddi di soverchio i gas che si inalzano dal focolare e non si opponga perciò alla loro combustione compiuta. La necessità di ciò si può vedere con una semplice esperienza, cioè col collocare una cassula piena d'acqua ad una certa altezza dalla fiamma di una candela; in breve l'acqua comincierà a bollire e non si avrà produzione sensibile di fumo. Se, per lo contrario, si abbasserà la cassula tanto che schiacci la fiamma, si formerà immediatamente del fumo, si deporrà uno strato di nero fumo sotto il fondo della cassula, e l'acqua dapprima in ebollizione cesserà dal bollire.

Noi qui daremo le figure di varie caldaie adoperate nelle industrie per la concentrazione dei liquidi acquosi, fatta a fuoco diretto.

La fig. 255 è un'ampia caldaia quadrangolare A, quale s'adopera per la evaporazione di certe soluzioni saline: O è il focolare; l'andamento delle freccie indica quella dei gaz prodotti dalla combustione, che dapprima scorrono al dissotto della caldaia e indi si inalzano, lambiscono la superficie del liquido e passano nel camino. La caldaia porta un condotto di scolo a chiave per l'uscita delle acque madri.

La fig. 256 dà il disegno di due caldaie B C scaldate dal medesimo focolare A. I gas sprigionati dalla combustione circolano intorno la prima caldaia B e col mezzo di due muri, uno sporgente dal basso e l'altro dall'alto, si piegano nel loro andamento per indi passare a scaldare la caldaia C, uscendo finalmente pel camino *f*. La caldaia C talvolta è collocata più in alto di quella B, poichè ciò serve di comodo per travasare il liquido che vi è meno concentrato nella precedente, ove acquista un grado di densità maggiore.

Figura 255.



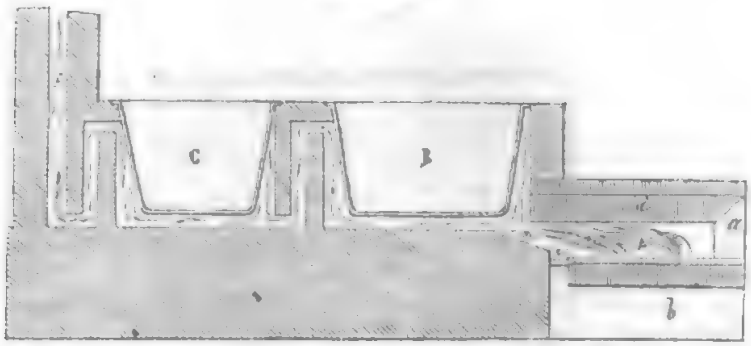
La fig. 257 rappresenta la caldaia quale si usa per la concentrazione dell'acido solforico. Sono tre caldaie situate l'una dietro l'altra e fatte di lamiera di piombo. Sotto l'inferiore vi è il focolaio *a* per cui essa riceve la prima e più forte impressione del calore. I gas della combustione passano successivamente sotto l'intermedia e già raffreddati alquanto, e più raffreddati ancora sotto la terza o la più elevata *aaa*, in cui si comincia a versare l'acido quale si trae dalle camere di fabbricazione, per indi travasarlo nella seguente quando è concentrato in parte, e da questa nella più bassa, ove raggiunge il massimo grado di densità che si può ottenere col detto mezzo.

Disposizione somigliante è quella che fu immaginata in Toscana per la concentrazione delle soluzioni di acido borico, valendosi come sorgente calorifera del calore proprio de' soffioni. I bacini sono a scala, e sotto essi si fa fluire il vapore di un soffione, che circola per un canale, dal basso all'alto, trovando ivi un camino ove si disperde la parte vaporosa non condensata (vedi in quest'Opera, vol. III, pag. 300, fig. 52 e 53).

Digitized by Google

Nell'evaporazione delle acque salse, per ritrarre il sale si usa eziandio la seguente disposizione di bacini evaporanti, con al di sopra un camino conico, sospeso, avente ampia canna che si allunga verso

Figura 256.

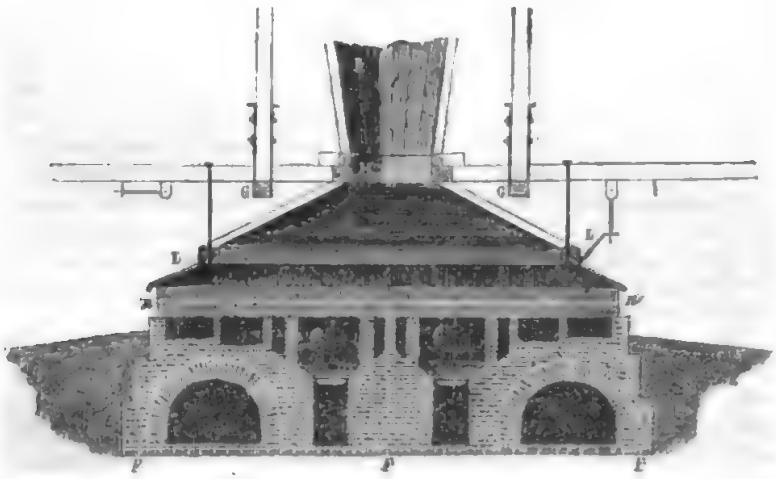


l'alto, come dalla figura 258. I bacini sono di lamiera di ferro, lunghi 60 piedi e larghi 30, piatti, quadrangolari, A; posano su muri che li sostengono, e al di sotto arde il combustibile dei due focolari c c', aventi

Figura 257.

le grate r r'. La disposizione sottostante ai bacini è tale, che la fiamma vi circola in modo da lambirli per tutta la superficie del fondo, come si vede nel piano della fig. 259. Ad accrescere poi la rapidità

Figura 258.



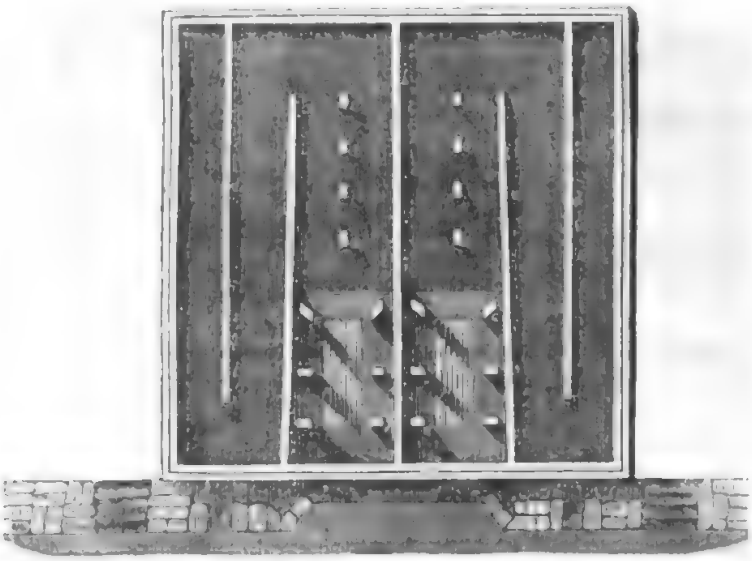
dell'evaporazione loro, il camino sospeso, colla sua canna l, dà modo all'aria d'introdursi vicino alla superficie evaporante, e di alzarsi in rapida corrente che seco trascina il vapore. La parte più bassa del camino è costrutta di tavole di legno, in guisa da potersi girare, acciò l'aria sia introdotta dalla parte

Digitized by Google

più opportuna a mantenere attiva la corrente, a norma del lato d'onde soffia il vento.

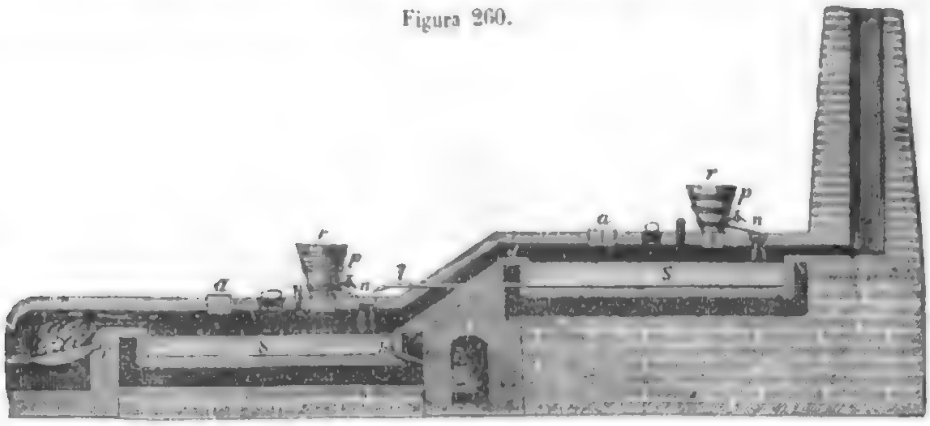
Nel caso in cui si abbia da evaporare soluzioni saline diluite, e la materia da raccogliere sia di natura tale da non soffrire alterazione dai prodotti della combustione e dalle particelle carbonose le

Figura 259.



quali si sollevano dal focolare, si può condurre la fiamma a lambire direttamente il liquido, provocandone la evaporazione dall'alto soltanto, e non già dal basso come nel numero maggiore dei casi. Ciò suole farsi per la concentrazione delle soluzioni di allume, come dalla fig. 260).

Figura 260.



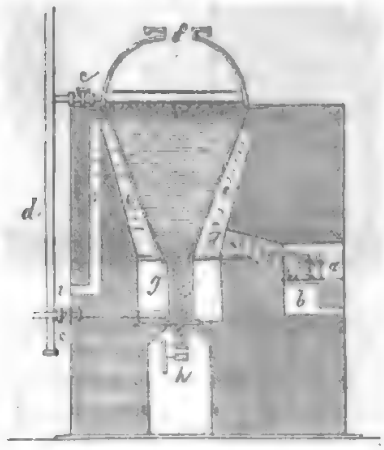
L'evaporazione si compie in due caldaie o bacini S S, costrutti di muratura, ed a gradinata, onde il liquido del primo può essere travasato nel secondo mediante il condotto *l n*. La vôlta della fornace è molto bassa e tra essa e il liquido scorre la fiamma uscendo dal focolaio *e*, che va salendo fino a sfogare per la canna *c*. In questo caso la concentrazione per l'alto torna vantaggiosa e può dirsi indispensabile, dacchè il sedimento che si deponeva sulle caldaie comuni finiva per renderle logorate in breve tempo.

Quando durante la concentrazione si vanno deponendo cristalli del corpo disciolto che perde il suo solvente, si forma al fondo della caldaia uno strato solido, che fa ostacolo alla trasmissione sollecita del calore; ad evitare l'inconveniente si costrussero recipienti nei quali si tiene il liquido in ebollizione, di forma conica verso il basso, entro cui sta sospeso,

Digitized by Google

col mezzo di catena, un recipiente, pur conico e tutto pertugiato, in cui si raccolgono i cristalli di mano in mano che si formano (fig. 261). A è la caldaia; e il focolare, la cui fiamma circola per *e e*, *i i*.

Fig. 261.



Evaporazione per mezzo del vapore. — Il vapore d'acqua, uscendo da un generatore, è un mezzo semplicissimo e comodo per lo scaldamento, e si usa eziandio per effettuare la concentrazione dei liquidi, caso nel quale se ne ritraggono gli usi seguenti:

1° Si può mettere in evaporazione il liquido distribuito in più recipienti, valendosi di un solo focolare e di un solo camino e del generatore che serve per altri usi, onde meno mano d'opera per attendere al fuoco ed economia del combustibile per mantenere attivo il tirante d'aria.

2° Non si corre il rischio di bruciare le caldaie, che si possono far costruire anche di materie facilmente fusibili, come piombo e stagno.

3° Non si oltrepassano i limiti della temperatura dei 100° quando si tratta di soluzioni di materie organiche, o di quella della soluzione salina bollente, quando la sostanza contenuta nel liquido che evapora è un sale.

4° Non si decompongono le sostanze vegetali contenute nel liquido, allorchè si vanno deponendo sul fondo della caldaia, ove accumulandosi, e ricevendo l'azione diretta della fiamma, come nei fornelli comuni, soggiacciono frequentissimamente ad un'alterazione grave, e talvolta ad un principio d'incarbonimento.

L'utile designato per ultimo è di tale importanza, che fece risolvere all'impiego del vapore per la concentrazione anche in quei casi nei quali una data industria non ha uopo per altre occorrenze di valersi del vapore. L'industriale che possa associare due o tre operazioni diverse di scaldamento con un generatore, riesce a conseguire un nuovo e forse non lieve vantaggio, oltre a quello della migliore qualità del prodotto che ricava dall'evaporazione, posto che la sua fabbricazione sia volta principalmente a questo effetto.

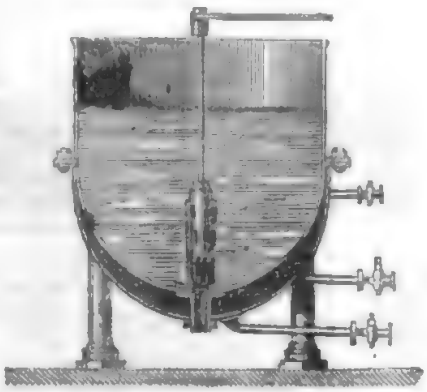
Il modo di agire del vapore si comprende agevolmente, qualora sia condotto in contatto delle pareti di un recipiente metallico contenente una soluzione fredda; ivi si condensa, perde 550 calorie nel tornare in liquido, onde 1 chilogr. di vapore a 100°, condensandosi in 5 chilogr. e $^1/_2$ d'acqua a 0°, può formarne 6 chil. $^1/_2$ a 100°. È adunque un'azione gagliarda, ma la cui efficacia varia in ragione della superficie bagnata dal vapore.

In generale, *un metro quadrato* di superficie scaldata di una caldaia a doppio fondo condensa *tre chilogrammi di vapore* per ogni ora, e per ciascun grado di differenza tra la temperatura del vapore e quella del liquido evaporante. Valendosi dei serpentini la quantità del vapore condensato riesce assai più copiosa, dacchè sale fino ad *otto chilogrammi*.

I due mezzi pertanto con cui si applica sono gli indicati, o del doppio fondo o del serpentino, ed in ambedue i casi l'ampiezza della superficie deve essere calcolata in maniera, che il totale del vapore che vi può essere condensato scaldi la detta superficie a sufficienza per espellere dalla soluzione tutto ciò che vi si contiene di evaporabile.

Per eseguire il detto calcolo devesi rammentare ciò che accennammo, cioè che per un metro quadrato della superficie, quando si usa il doppio fondo, si condensano 3 chilogr. di vapore ogni ora, per un grado di differenza nella temperatura; e quando si adoperi il serpentino, il cui diametro non ecceda i 2,5 ai 3,5 centimetri, per una lunghezza di 2 a 3 m. e mezzo, sono condensati 8chil.,274 di vapore.

Fig. 262.

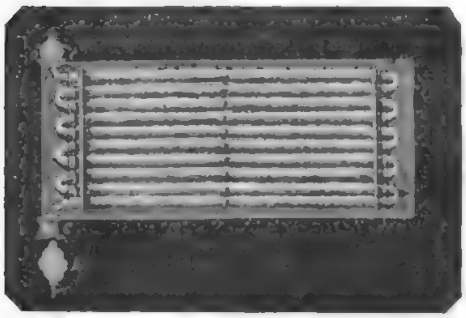


Una caldaia evaporatoria a doppio fondo scaldata col vapore è quella che si adopera nelle fabbriche di zucchero, come è rappresentata dalla figura 262, in

Digitized by Google

cui si vede l'intraspazio tra i due fondi, colla caldaia esterna di lamiera di ferro, e l'interna di lamiera di rame. Per via del condotto laterale di mezzo è in-

Fig. 263.



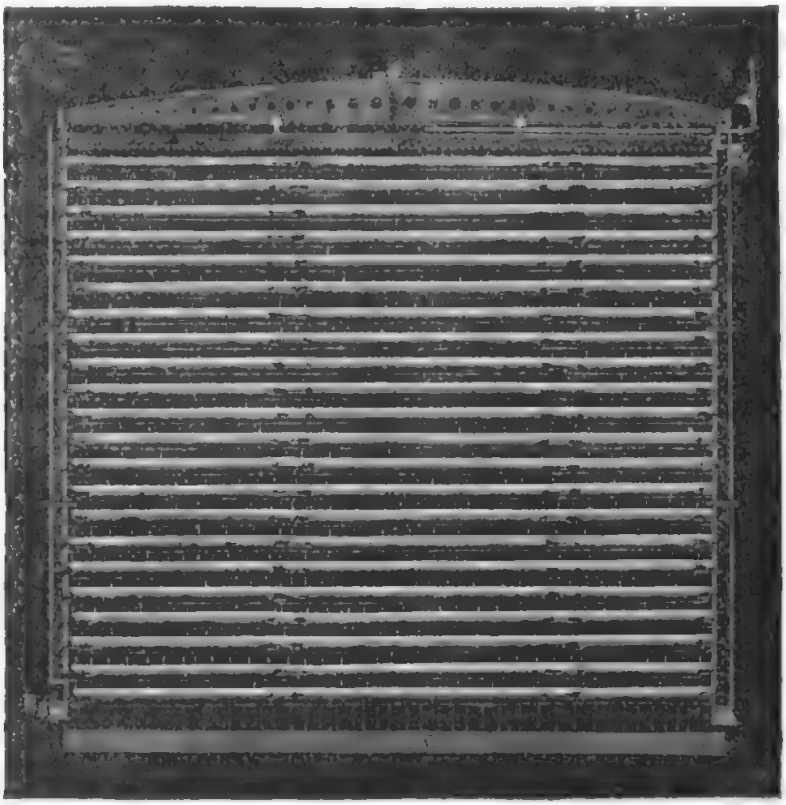
trodotto il vapore; per l'inferiore si fa uscire l'acqua condensata, mentre da quello di sopra, che porta, come gli altri, una chiave, si dà sfogo all'aria allorquando si incomincia a introdurre il vapore.

Bacini evaporatori scaldati col mezzo di serpentini sono rappresentati nella figg. 263 e 264. Sono ampii recipienti rettangolari di lamiera di ferro A, sul

Fig. 264.

fondo dei quali è adagiato un tubo piegato, come si vede in B (fig. 263), il quale dai due lati CC sporge per due capi e per due scatole stoppate ed è connesso con un generatore col mezzo della chiave D.

Figura 265.



Il serpentino può essere alzato a volontà in guisa da poterlo nettare, come si vede nella fig. 264; il vapore condensato si raccoglie nel serbatoio E.

Un altro mezzo di evaporare i liquidi diluiti è rappresentato dalla fig. 265. Ivi il vapore è introdotto per D in una serie di canne di rame, disposte una al

Digitized by Google

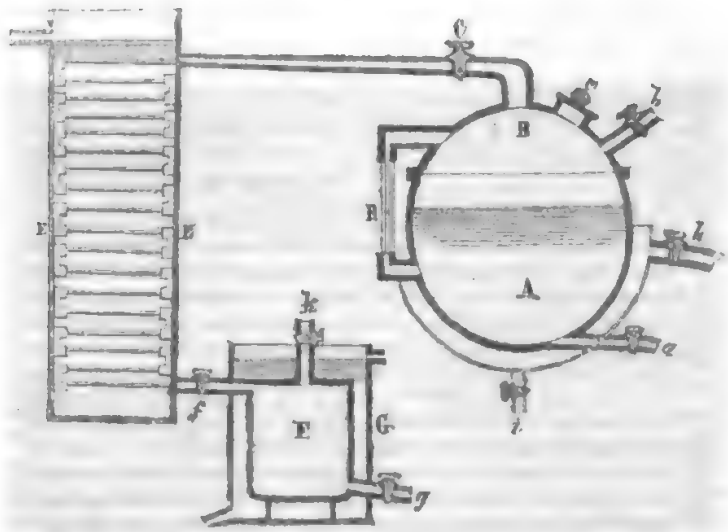
dissopra dell'altra, e che mettono capo in due colonne vuote di lamiera di ferro, ciascuna delle quali alla stessa altezza ha due interruzioni per costringere il vapore a mutare due volte la direzione. L'andamento delle freccie segnate nella figura mostra chiaramente quale sia il corso del vapore entro le canne scaldanti. Al dissopra vi ha una gran cassa tutta foracchiata nel fondo B, d'onde il liquido che si deve evaporare cade in una moltitudine di sottili zampilli, che formano pioggia sulle canne e finiscono per discendere nel serbatoio inferiore C. Così, moltiplicata la superficie, viene anche considerevolmente aumentata la evaporazione, poichè, oltre l'azione del calore, vi ha anche l'influenza dell'aria che agevola la formazione del vapore. Da E, al basso, scaturisce il vapore eccedente.

Evaporazione nel vuoto. — Se poi occorresse che l'aria fosse esclusa dall'interno dell'evaporatore, e convenisse avervi il vuoto atmosferico, in allora si avrebbe ricorso a quei maggiori apparecchi i quali al presente sono usati nella fabbricazione dello zucchero per la concentrazione degli sciloppi, e che saranno descritti in luogo opportuno (*vedi* ZUCCHERO [FABBRICAZIONE DEL]).

Ma non è solo pell'uopo mentovato che si trae partito di tale maniera di evaporare, dacchè se ne fa uso in farmacia per ottenere gli estratti delle piante medicinali (*vedi* ESTRATTI, *farm.*) e nelle tintorie per gli estratti delle materie coloranti. In COLORANTI MATERIE (vol. IV, pag. 770) descrivemmo alcuni apparecchi pel loro ottenimento, e qui riprodurremo la figura dell'alambicco evaporatore di Ure, che serve per la concentrazione nel vuoto dei decotti dei legni tintorii.

A (fig. 266) è la caldaia carica della soluzione da evaporare, chiusa col suo coperchio B, il quale ha un'ampia tubulatura laterale c, che si dischiude allor-

Figura 266.



quando si vuol procedere al nettamento dell'interno: la chiusura è una porta a vite. In *b* si vede il tronco di un sifone a chiave, il quale pel suo braccio lungo immerge nel liquido che dev'essere evaporato (questa parte non si vede nella figura). H è un robusto cannello di vetro comunicante coll'interno della caldaia, d'onde si vede l'altezza cui arriva il liquido. C è una chiave con cui si apre e si chiude la comunicazione tra il collo della caldaia ed il condensatore E E. In *i* si ha uno sfogatoio per l'uscita dell'aria e dell'acqua dal condensatore. Per *h* entra il vapore che scalda tra il doppio fondo e per *a* si fa uscire il liquido condensato.

Il refrigerante E si compone di una sottile canna di rame di circa $2^m,50$ di lunghezza, disposta a zigzag od a spirale come il serpentino di un alambicco. Vi ha in F un piccolo condensatore, il quale si congiunge col serpentino per mezzo del tubo a chiave *f*, e si vuota per l'altro tubo a chiave *g*. Esso porta in alto un tubo verticale *k* con chiave, che comunica colla caldaia a vapore. Tutto all'intorno è circondato di acqua fredda.

L'operazione si conduce come stiamo per dire: si aprono le chiavette C *f g* ed anche la chiavetta *k* prima di circondare d'acqua fredda il serpentino E, di guisa che, introducendo il vapore, possa uscirne l'aria che vi era contenuta. Scacciata questa, si chiudono le chiavette *k g*, si versa l'acqua fredda nel condensatore e si apre la chiave *b*. Il liquido da essere evaporato s'inalza pel tubo annesso, empie la

ed by Google

caldaia A fino ad un'altezza conveniente, come si vede dal cannello di vetro H, ed allorchè l'evaporazione fu condotta al grado voluto, si chiude la chiave C. In allora si apre la chiavetta *k* per empiere tutto l'apparecchio di vapore e poi si apre la chiavetta di scolo *a* per far uscire il prodotto della concentrazione. Chiudendo in appresso le chiavette *a* e *k* ed aprendo quella *b*, la caldaia si empie di nuovo liquido e l'operazione ricomincia dopo che fu chiuso *b* ed aperto C.

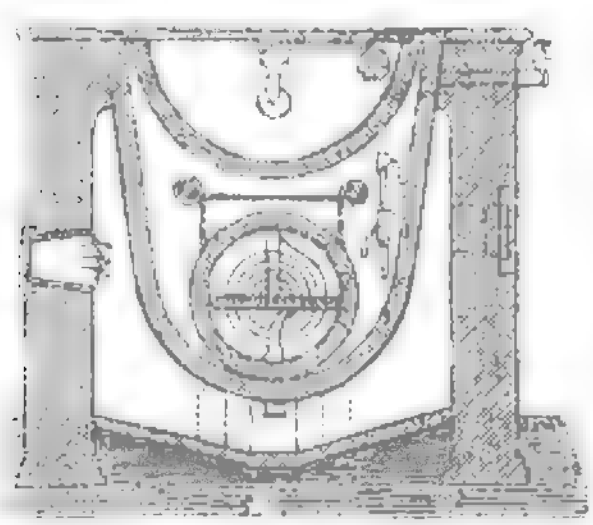
Per vuotare il recipiente F si chiude la chiavetta *f* e si aprono le chiavi *k g*: il vapore scaturendo per *k* ne spinge fuori l'acqua condensatavi, ma quando si vede ch'esso pure comincia ad uscire da *g*, questo si chiude subito, si riapre la chiavetta *f* e si riversa nuova acqua fredda intorno al recipiente.

Siccome poi un poco di aria si introduce sempre col liquido nella caldaia, per iscacciarnela si prevale del momento in cui si fa uscire l'acqua condensata da F, facendo in modo che il vapore sia condotto per entro l'intiero apparecchio. È una condizione che cessa di abbisognare allorchè si fa bollire il liquido prima d'introdurlo nella caldaia A, l'interno della quale dev'essere di ferro o di rame stagnato.

Bacino per evaporazioni all'aria libera, per liquefazioni, soluzioni, ecc. — In questo luogo crediamo utile di descrivere il bacino immaginato da Dunn di Manchester, dacchè può giovare utilmente per evaporare i sughi nella preparazione delle conserve, come anche per ottenere soluzioni, cotture e liquefazioni, in modo che la temperatura applicata si possa controllare ad ogni istante dall'operatore.

Consta (fig. 267) di un bacino a fondo concavo, connesso con una caldaia a vapore a focolare interno. Siccome tra il focolare e il bacino si interpone uno strato d'acqua e di vapore di una certa grossezza, perciò la temperatura può essere governata con più facilità.

Fig. 267.



La caldaia è piena quasi a metà di acqua, e perchè dal focolare interno si perda il meno possibile di calore, vi è contenuto un serpentino speciale da scaldare l'acqua. Il calore circola anche sul fondo della caldaia, come apparisce dalla figura. Il bacino che è fortemente connesso colla parte superiore della caldaia riceve il calore dal vapore generato al dissotto di esso, ed una valvola di sicurezza posta da un lato della caldaia non solo previene l'incidente di uno scoppio, ma dà maniera di mantenere la temperatura al grado voluto.

Nella disposizione descritta l'apparecchio interno non forma che un tutto in cui i tubi, le chiavette, i recipienti condensatori con tutti i loro annessi sono tolti per intero.

Bagni di sostanze diverse per produrre temperature superiori a 100°. — Sebbene al presente le sostanze di cui si fanno tali bagni siano disusate in molti casi, poichè si può scaldare col vapore a 3 o 4 atmosfere, cioè a 120 ed a 130° circa, tuttavolta non sarà inutile che ne facciamo un cenno, poichè certe volte occorrono non solo al chimico, ma anche all'industriale. Detti bagni si fanno con olio, sego, mercurio, leghe fusibili, dacchè possono sostenere un grado di temperatura elevata diverso per ciascuna delle dette sostanze, o prima di cominciare a bollire, o prima di soggiacere a decomposizione.

Evaporatori-distillatori. — Apparecchi immaginati da Kessler per avere il doppio effetto della distillazione e dell'evaporazione ad un tempo solo. Furono descritti in EVORATORI (pag. 781).

EVERNIA PRUNASTRI (*chim. gen.*). — Questo lichene fu analizzato da Rochleder ed Heldt, i quali vi trovarono materia grasse, del cellulosio, una materia colorabile, identica coll'acido lecanorico. Stenhouse vi trovò acido evernico ed acido usnico. Hesse confermò l'analisi di Stenhouse e vi riscontrò eziandio dell'acido ossalico.

EVERNICO ACIDO (*chim. gen.*). — L'acido evernico, $C^{17}H^{16}O^{7}$, fu scoperto da Stenhouse nel 1848 nell'*evernia prunastri*. È un omologo dell'*acido lecanorico* (*vedi* LECANORICO ACIDO). L'ottenne facendo macerare quel lichene nell'acqua, aggiungendovi latte di calce, e saturando coll'acido cloridrico. Si forma una posatura fioccosa e gialla che si ripiglia coll'alcole bollente in modo da non discioglierne che due terzi, indi si lascia raffreddare. L'acido evernico si depone in cristallini giallognoli. Nel trattamento alcolico occorre di sciogliere, come dicemmo, solo i due terzi, perchè l'altro terzo è acido usnico, il quale è meno solubile.

Rochleder ed Heldt non trovarono nell'*evernia prunastri* che acido lecanorico; ma Hesse, valendosi del processo di Stenhouse, ne ottenne, come questi aveva fatto, l'acido evernico. Il lichene adoperato da Hesse derivava da luoghi circostanti a Dresda, Gottinga e Greifswalde.

Stenhouse riprese l'argomento nel 1870, e, senza mutare il processo di preparazione, ebbe di nuovo l'acido evernico dal detto lichene, che poi pre-

Digitized by Google

cipitò dalla soluzione alcolica col mezzo dell'acqua.

È in piccoli aghetti od in mammelloni fusibili a 164°, solubili appena nell'acqua bollente, solubili nell'alcole e nell'etere, e le soluzioni posseggono la reazione acida. Non hanno sapore. Sottoposti a distillazione secca, forniscono orcina ed un olio empireumatico. Sciolto l'acido evernico nell'ammoniaca, assorbe l'ossigeno dall'aria e si colora di rosso.

Evernato di potassa, $C^{17}H^{15}KO^7$. — Cristallizza dall'alcole debole in cristallini setacei.

Evernato di barita $(C^{17}H^{15}O^7)^2B''_a+H^2O$. — Poco solubile nell'alcole debole, d'onde si depone in piccoli cristalli.

Acido tetrabromoevernico, $C^{17}H^{12}Br^4O^7$. — L'acido evernico assorbe facilmente il bromo e si converte nell'acido tetrabromoevernico, cristallizzabile dall'alcole bollente in prismetti incolori, insolubili nell'acqua e nel solfuro di carbonio, solubili nell'etere, poco solubili nella benzina bollente, fusibili a 161°.

EVERNIINA (*chim. gen.*). — Principio immediato che Stude estrasse dall'*evernia prunastri*, lichene molto diffuso e che lo contiene in quantità notevole. Per ottenerlo si fa macerare la pianta con liscivia debole di potassa o di soda, e quando il liquido si è fatto verde, si feltra, vi si aggiunge dell'alcole, con che l'everniina precipita in fiocchi bruni, i quali poi sono purificati collo sciogliertli nell'acqua, decolorarli col nero animale e riprecipitarli col mezzo dell'alcole. Siccome poi trae con sè qualche sale, pertanto a liberarnela si lascia la soluzione a sè finchè si depongano cristallizzati.

Quando è secca ha l'aspetto di una polvere amorfa, gialliccia, senza indizii di cristallizzazione. Ha odore e sapore proprii, si rigonfia nell'acqua fredda e si scioglie nella calda. Trattandone le soluzioni acquose con acetato di piombo ammoniacale, precipita, e il precipitato si ridiscioglie nell'acido acetico. L'iodio non la colora; gli acidi deboli la convertono celeremente in glucoso. Quando è sciolta nell'acqua forma una specie di mucilagine la quale scioglie o tiene stemperati il solfato ed il solfuro di piombo.

Dall'analisi sarebbe risultata rappresentabile dalla formola $C^6H^{14}O^7=C^6H^{12}O^6,H^2O$.

Stude ritrasse ancora dalla *borrera ciliaris* un principio analogo o somigliante all'everniina.

EVERNINICO ACIDO od **ACIDO EVERNESICO**, $C^9H^{10}O^4$ (*chim. gen.*). — È prodotto dalla decomposizione dell'acido evernico per opera degli alcali caustici:

$$\underbrace{C^{17}H^{16}O^7}_{\text{evernico ac.}}+H^2O=CO^2+\underbrace{C^9H^{10}O^4}_{\text{ac. everninico}}+\underbrace{C^7H^8O^2}_{\text{orcina.}}$$

Altri ammettono che la decomposizione succeda come segue:

$$\underbrace{C^{17}H^{16}O^7}_{\text{evernico ac.}}+H^2O=\underbrace{C^9H^{10}O^4}_{\text{everninico ac.}}+\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{ac. orselinico.}}$$

L'acido orselinico si scompone posteriormente e in breve in anidride carbonica ed orcina che rimane nell'acqua madre.

Il miglior modo per prepararlo consiste nel bollire l'acido evernico con acqua di barita, con che si depone carbonato di barita; si feltra il liquido con acido cloridrico e con acido acetico, d'onde precipita l'acido everninico. Dev'essere purificato facendolo bollire con acqua e con carbone animale (Stenhouse).

Si può anche ottenere direttamente dall'*evernia prunastri*, quando contiene acido evernico in abbondanza. A questo effetto si tratta con acqua bollente, si concentra la soluzione e se ne separano le materie brune che si depongono durante l'evaporazione. Aggiungendo acido cloridrico il liquido si intorbida, ma dopo qualche tempo ritorna limpido e depone un sedimento bruno cristallino di acido everninico, che si purifica per replicate cristallizzazioni nell'alcole e facendolo sciogliere nell'ammoniaca, poi scolorandolo col nero animale (Hesse).

L'acido everninico è in lamine cristalline, prismatiche, che somigliano all'acido benzoico, scolorite, insipide ed inodore, lievemente solubili nell'acqua fredda, discretamente nell'acqua in ebollizione e con molta facilità nell'alcole e nell'etere: le soluzioni arrossano il tornasole. Si fonde a 157°. A più forte calore si scompone producendo un sublimato cristallino bianco e svolgendo un odore aggradevole, il quale, stando ad Hesse, sarebbe soffocante. Si scioglie agevolmente nell'acido solforico freddo, indi scaldando incarbonisce con isviluppo di anidride solforosa.

Trattandolo coll'acido nitrico diluito, ne succede una reazione debole; se l'acido è concentrato, la decomposizione si fa lentamente, ma diviene più sollecita coll'aiuto del calore, ingenerandone acido evernitico, acido ossalico ed altre sostanze che non furono esaminate. È colorato in giallo dall'ipoclorito di calce, mentre l'acido evernico sarebbe colorato di rosso (Stenhouse), dal quale però si distingue meglio, perchè non ingenera orcina allorquando è bollito colla potassa, e perchè, sciolto nell'ammoniaca ed esposto all'aria, non si colora di rosso.

L'acido everninico è monobasico, ma solo qualcuno dei suoi sali fu esaminato accuratamente.

Everninato di barita, $(C^9H^9O^7)^2B''_a+2H^2O$. — Si ottiene decomponendo l'acido evernico coll'acqua di barita per ebollizione. Si feltra il liquido per separarlo dal carbonato di barita, si svapora a secco, si libera dall'orcina e dalla materia colorante col mezzo di lavacri di alcole concentrato o di etere, e si fa cristallizzare sciogliendolo nell'alcole debole. È in pri-

Digitized by Google

smi quadrangolari lunghi e duri, quasi insolubili nell'alcole assoluto, solubili nell'alcole acquoso.

Everninato d'argento, $C^9H^9AgO^4$. — È un precipitato bianco che si ottiene versando del nitrato d'argento in una soluzione ammoniacale di acido everninico.

Everninato di etile od etere everninico,

$$C^9H^9(C^2H^5)O^4$$

Non si produce per l'azione del gas acido cloridrico sulla soluzione alcolica di acido everninico, ma si ingenera dall'acido evernico fatto bollire per otto o dieci ore con alcole concentrato, evaporando quasi a secco, lavando con acqua fredda per separare l'orcina, sciogliendo la parte indisciolta nell'alcole caldo e scolorando col carbone animale: l'etere everninico cristallizza per raffreddamento.

Si fa anche sciogliere l'acido evernico nell'alcole, vi si aggiunge potassa caustica e si bolle, si neutralizza l'alcali con anidride carbonica e si svapora. Se ne ha un liquido bruno che contiene orcina e che depone cristalli bruni di etere everninico, i quali si purificano coll'alcole e il nero animale.

È in lunghi cristalli scoloriti e inodori, insolubili nell'acqua fredda, pochissimo nella bollente, solubili con facilità nell'alcole e nell'etere, fusibili a 56°, e la materia fusa cristallizza nel raffreddare. Si sciolgono nella potassa caustica senza decomposizione, ma non nell'ammoniaca o nel carbonato di potassa.

EVERNITICO ACIDO, $C^9H^7_2(AzO^2)^3O^4$ (*chim. gen.*). — Somiglia all'acido ossipicrico e fu ottenuto da Hesse facendo agire l'acido nitrico sull'acido everninico. Si fa digerire l'acido everninico a blando calore con dieci volte il peso di acido nitrico concentrato, con che succede sviluppo di vapori nitrosi; si satura con carbonato di soda il liquido giallo bruno, si evapora a secco, si esaurisce con alcole, si concentra la soluzione alcolica per espellere l'alcole, si feltra per separare una materia amorfa e si versa nuovo acido nitrico nel feltrato; l'acido evernitico si depone dopo qualche ora in aghetti, mentre l'acido ossalico ed altre sostanze prodottesi nella reazione rimangono nel liquido.

L'acido evernitico è in lunghi prismi di un colore giallo pallido, ovvero in polvere bianca o cristallina quando fu precipitato col mezzo dell'acido cloridrico dalla soluzione di uno dei suoi sali. È lievemente solubile nell'acqua fredda, più facilmente nell'acqua bollente, formando una soluzione gialla che ha sapore astringente ed è priva di reazione acida. Dalla soluzione acquosa calda si separa in goccioline oleose, le quali si convertono in cristalli in breve tempo. Si scioglie con facilità nell'alcole ed anche nell'etere. Scaldandolo, dapprima si fonde, poi si carbonizza; se lo scaldamento è rapido si decompone con lieve esplosione. Si scioglie nell'acido nitrico, colora di giallo la pelle.

L'acido evernitico è bibasico; i suoi sali alcalini sono facilmente solubili, e si possono ottenere combinando direttamente l'acido coll'alcole.

Evernitato di potassa, $C^9H^5(AzO^2)^3K^2O^4+2H^2O$. — Si fa sciogliere l'acido evernitico nella potassa caustica e si satura l'alcali con acido carbonico; il sale si depone in aghetti di colore giallo arancio, solubili in giallo nell'acqua e nell'alcole; la soluzione acquosa è neutra. Facendone seccare i cristalli sotto campana coll'acido solforico, perdono 6,7 per 100 di acqua.

Evernitato di barita. — Si versa cloruro di bario in una soluzione di evernitato di soda inacidita con acido acetico; il sale baritico si depone in aghetti di un colore giallo bruno, che scoppiano fortemente al calore.

Evernitato di piombo. — Contiene 30 per 100 di metallo e si ottiene per precipitazione con un sale di piombo solubile e una soluzione acida dell'acido everninico. È in aghetti gialli e che scoppiano al calore.

EXANTALOSE (*chim. miner.*). — Varietà di solfato di soda (Glaubersaltz, Mirabilite, ecc.), che si trova in efflorescenze nelle scorie del Vesuvio. Analisi di Beudaut, *varietà vesuviana*:

SO^3	44,8
NaO	35,0
H^2O	20,2

EXITELE. — *Vedi* VALENTINITE.

FINE DEL VOLUME QUINTO.

Digitized by Google

INDICE ALFABETICO

(Gli articoli non firmati appartengono alla Direzione, od a persone che furono incaricate straordinariamente di compilarli).

Concimi (*chim. agron.*) — **Selmi A.** . . . *pag.* 5
Questione se i concimi si debbano adoperare freschi o fermentati . . . . . » »
Esperienze sulla perdita di peso che fanno i concimi stando all'aria . . . . . » 6
Esperienze sulla perdita che fanno di azoto » »
Quantità di azoto che si dissipa in forma di sali ammoniacali . . . . . » 7
Quantità di materie utili che tolgono le acque piovane ai concimi . . . . . » »
Quantità di scolo che fluisce da un letame in mucchio . . . . . » »
Ragioni per cui è propugnato l'uso dei concimi freschi, secondo certi agronomi . » 9
Osservazioni in contrario . . . . . » »
Motivi addotti dagli agricoltori in favore dei concimi fermentati . . . . . » 10
Esperienze di Antonio Selmi sulla influenza delle masse per la decomposizione dei concimi . . . . . » 11
Esperienze di Ville e Woelker sulle materie insolubili dei componenti del letame che si fanno solubili nella fermentazione . » »
Analisi del sugo di letame . . . . . » »
Deduzione dalle cose precedenti in favore dei concimi fermentati . . . . . » 12
Indagini di Paolo Thenard sulla natura dei composti chimici azotati che si formano nella fermentazione dei letami . . . » 13
Processi di conservazione dei letami di stalla » 16
Buca da concime costrutta secondo il metodo di Heuzé e Grand-Jouan . . . . . » »
Buca da concimi, di Moll e Schattenmann » 17
Consigli pratici sulla migliore disposizione delle buche da concime . . . . . » »
Uso della soluzione di solfato di ferro per irrorare i letami . . . . . » 18
Uso dell'acido solforico pel detto scopo . » »
Uso del gesso . . . . . » »
Uso del sale comune, praticato nella Svizzera » 19
Uso degli strati alterni di letame e di terra *pag.* 19
Piattaforme per accumularvi i letami . . » »
Letame conservato nelle stalle, conforme al metodo belga . . . . . » 20
Letame conservato nelle stalle, secondo il sistema inglese . . . . . » »
Calcoli per le dimensioni che si devono osservare nella costruzione delle buche e delle piattaforme, a norma della produzione del letame . . . . . » »
Dati sui quali calcolare la quantità di letame fornito da un certo numero d'animali . » 21
Dimensioni che si daranno al pozzetto di scolo del letamaio . . . . . » 23
Quantità di letame da somministrare ai campi per conseguire un prodotto che paghi le cure e le spese della coltivazione . . » 25
Quantità di concime che le piante consumano da una data concimazione . . . . » »
Prezzi dei concimi per tonnellata . . . » 27
Questioni tra il Ville e varii agronomi sul tornaconto tra i concimi e gl'ingrassi chimici . . . . . » »
Conclusione . . . . . » 30
Concrezioni animali (*chim. gen.*) — **Paternò** » »
Componenti principali delle concrezioni e dei calcoli animali . . . . . » »
Analisi delle concrezioni . . . . . » »
Analisi qualitativa, e metodo suggerito da Hoppe-Seyler . . . . . » 31
Analisi quantitativa . . . . . » 33
Composizione delle diverse concrezioni . » »
Calcoli urinarii . . . . . » »
Calcoli prostatici . . . . . » 36
Calcoli biliari . . . . . » »
Calcoli intestinali . . . . . » »
Concrezioni pancreatiche . . . . . » 37
Calcoli salivari . . . . . » »
Calcoli pulmonari . . . . . » 38
Calcoli delle vie lagrimali . . . . . » »

Digitized by Google

Calcoli nasali . . . . . *pag.* 38
Concrezione delle tonsille . . . . . » »
Calcolo della trachea . . . . . » »
Acervole . . . . . » »
Simpessioni . . . . . » »
Concrezioni artritiche . . . . . » »
Concrezioni vegetali (*chim. gen.*) . . . . . » »
Concrezioni delle pere e delle prugne . » 39
Glicodruposo . . . . . » »
Druposo . . . . . » »
Concrezioni comuni a molti vegetali . . » »
Conden (*farm.*) . . . . . » 40
Condrina (*chim. gen.*) — **Paternò** . . . . . » »
Condrite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » 41
Conducibilità pel calore dei metalli e delle loro leghe per le applicazioni scientifiche ed industriali (*chim. e fis.*) . . . . . » »
Nuovo metodo per determinare tale conducibilità . . . . . » »
Ricerche sui metalli . . . . . » 43
Purificazione dell'argento . . . . . » »
» del rame . . . . . » »
» dello stagno . . . . . » »
» del bismuto . . . . . » »
» dell'antimonio . . . . . » »
» del piombo . . . . . » »
» dello zinco . . . . . » »
» del cadmio . . . . . » »
Modo di preparare le sbarre per esperienze » »
Tavola della conducibilità dei metalli pel calore . . . . . » 44
Ricerche sulle leghe . . . . . » 45
Specchietti da cui apparisce la conducibilità di varie leghe pel calore . . . . . » »
Specchietto in cui è notata la conducibilità pel calore di alcune leghe commerciali » 46
Conducibilità dei metalli per l'elettrico . . . » »
Tavola in cui sono poste di confronto le conducibilità dei metalli per l'elettrico e pel calorico . . . . . » 47
Tavole che danno le conducibilità per l'elettrico dei metalli, secondo varii esperimentatori . . . . . » »
Tavola in cui si confrontano le conducibilità per l'elettrico di varii liquidi, in confronto con quella dell'argento . . . . . » 48
Resistenza specifica dei metalli al passaggio dell'elettrico . . . . . » »
Conferve (*chim. gen.*) . . . . . » »
Esperienze di Mitscherlich sulla conferva glomerata . . . . . » 49
Confetti medicinali (*farm.*) . . . . . » »
Confetti il cui interno o nocciolo è una pillola » »
Confetti o granuli per le polveri . . . » 50
Confetti il cui nocciolo è una mandorla inattiva, e l'investitura di zucchero misto con sostanze medicinali . . . . . » »
Confetti privi di nocciolo centrale . . . » »
Confezioni (*farm.*) . . . . . » »
Confolensite (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Conglomerato (*chim. min.*) — **Baretti** . . » »
Conglutina (*chim. gen.*) . . . . . » 52
Coni fumigatorii (*farm.*) . . . . . » »
Coni iodurati . . . . . » 53
Coni antimiasmatici . . . . . » »
Conicrite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Conidrina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Sali di conidrina . . . . . » 54
Solfato . . . . . » »
Nitrato . . . . . » »
Cloroplatinato . . . . . *pag.* 54
Etilocloridrato . . . . . » »
Dietiloconidrina . . . . . » »
Coniferina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Coniina (*chim. gen.*) — **Amato** . . . . . » 55
Coniina artificiale . . . . . » »
Proprietà della coniina purificata . . . » »
Sali di coniina . . . . . » 56
Cloridrato . . . . . » »
Cloromercurato . . . . . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Azione del bromo e del cloro sulla coniina » 57
Metilconiina . . . . . » »
Sali di metilconiina . . . . . » »
Iodidrato . . . . . » »
Nitrato e cloridrato . . . . . » »
Cloromercurato . . . . . » »
Cloraurato . . . . . » »
Solfato ed ossalato . . . . . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Etilconiina . . . . . » »
Sali di etilconiina . . . . . » »
Iodidrato e bromidrato . . . . . » »
Cloridrato . . . . . » »
Cloromercurato . . . . . » »
Cloraurato . . . . . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Idrato di dietilconiina . . . . . » »
Sali di etildiconiina . . . . . » 58
Ioduro . . . . . » »
Cloromercurato . . . . . » »
Cloraurato . . . . . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Azoconidrina . . . . . » »
Conilene (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Bromuro di conilene . . . . . » »
Acetato di conilene . . . . . » »
Conite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . . » »
Coniugati corpi, composti coniugati o copulati (*chim. gen.*) — **Sestini** . . . . . » »
Significato che ebbe in varii tempi il vocabolo *coniugato* in chimica . . . . . » »
Quali composti si potrebbero anche chiamare coniugati . . . . . » 60
Connettivo tessuto (*chim. gen.*) . . . . . » 61
Tessuto connettivo embrionale o tessuto mucoso . . . . . » 62
Conservatrici materie delle sostanze organiche (*chim. tecn.*) . . . . . » 63
Conservazione della farina. Vedi *Farina*.
Conservazione dei cereali (*chim. tecn.*) . . . » 64
Modo di conservare i covoni in Inghilterra » 65
Modo di scacciare i punteruoli ed altri insetti dal grano . . . . . » »
Fosse per conservare il grano . . . . . » »
Granaio mobile di Valery . . . . . » »
Granaio a camere colonnate . . . . . » 66
Granai aeratori . . . . . » 67
Granaio di Huart . . . . . » »
Conservazione dei grani col mezzo del solfuro di carbonio e del cloroformio . . . » »
Conservazione col mezzo della calce viva » 68
Conservazione dei grani in barili . . . . » »
Conservazione degli editicii e dei monumenti pubblici (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Conservazione dei monumenti col mezzo del silicato di potassa o vetro solubile . . » »
Conservazione col mezzo dell'acido idrofluosilicico . . . . . » 69
Reazioni tra le calci grasse ed il vetro solub. » »

Digitized by Google

Reazioni tra gl'intonachi ed il vetro solubile . . . . . pag. 69
Reazioni tra le pietre calcari porose ed il vetro solubile . . . . . » »
Reazioni tra il gesso ed il vetro solubile . » »
Conservazione delle pietre coi sali di basi terrose . . . . . » 70
Conservazione dei monumenti col mezzo dei composti di rame . . . . . » »
Osservazioni di Kuhlmann sulla patina che ricevono i marmi e le pietre dai composti ferruginosi o dai pezzi metallici innestativi in qualche parte . . . . . » »
Conservazione dei monumenti col mezzo dei materiali organici . . . . . » 71
Conservazione delle pietre, gesso, cementi e marmo, e loro colorazione col bitume . » »
Conservazione delle pietre colla paraffina e l'olio di lino . . . . . » 72
Conservazione delle pietre e cementi col mezzo degli olii . . . . . » »
Conservazione dei pezzi anatomici (*chim. tecn.*) » 73
Liquidi conservatori di Goedby . . . » »
Liquido conservatore di Van Vetter . . » 74
Acqua creosotata per conservare i pezzi anatomici . . . . . » »
Processo del prof. Brunetti per conservare i pezzi anatomici . . . . . » »
Liquido conservatore del prof. Pacini per le preparazioni microscopiche . . . . » 75
Altre materie conservatrici . . . . . » »
Ricette per uso degli anatomici da iniettare nei cadaveri . . . . . » »
Conservazione temporanea dei cadaveri quando si vuole tardare a seppellirli (*chim. tecn.*) » 76
Conservazione dei pezzi fossili molto fragili » »
Conserve (*farm.*) — **Nallino** . . . . . » 77
Conserve di piante recenti: conserva di viole » »
Conserve per cottura di piante secche: conserva di radici d'angelica . . . . » »
Conserve di piante in polvere; cons. di rose » »
Conserve di piante recenti cotte nello sciloppo: conserva di fusti d'angelica . . . . » »
Canditi . . . . . » »
Consolida (*farm.*) . . . . . » »
Contagoccie (*farm.*) . . . . . » 78
Contagoccie di Salleron . . . . . » »
Altro contagoccie di Salleron . . . . » »
Contagoccie inglese . . . . . » »
Cautele prescritte per ottenere l'uniformità delle goccie . . . . . » »
Contagoccie di Labaigne . . . . . » »
Tavola dei rapporti fra i pesi di 20 goccie di varii liquidi in relazione a 20 goccie di acqua stillata che corrispondono ad un grammo . . . . . » 80
Contagoccie per le determinazioni alcolometriche dei vini, tinture, ecc. . . . » 81
Contraierva (*farm.*) . . . . . » 82
Contravveleni ed antidoti (*chim. tox. e farm.*) » »
Contusione (*farm.*) . . . . . » »
Convallamaretina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Convallamarina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Convallaretina. Vedi *Convallarina*.
Convallaria (*chim. gen.*) . . . . . » »
Convallarina . . . . . » »
Convallaretina . . . . . » »
Convolvulico acido (*chim. gen.*) . . . . » »
Convolvulati . . . . . » 83
Convolvulati di potassa . . . . . » »
Convolvulati di barita . . . . . pag. 83
» di calce . . . . . » »
Convolvulina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Colvolvulinico acido (*chim. gen.*) . . . . » 84
Convolvulinati . . . . . » 85
Cookeite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Copaibe (balsamo di) (*chim. gen.*) . . . . » »
Copaibe del Brasile contenente una resina acida . . . . . » »
Copaibe del Brasile contenente una resina neutra . . . . . » 86
Parabalsamo di copaibe . . . . . » »
Usi del copaibe . . . . . » 87
Copaibe (essenza di) (*chim. gen.*) . . . . » »
Cloridrato di copaibe, o canfora di copaibe, o cloridrato di essenza di copaibe . » »
Cloridrato di copaibe liquido . . . . » 88
Essenza di paracopaibe . . . . . » »
Copaibe (resina di) (*chim. gen.*) . . . . » »
Copaibe (*farm.*) . . . . . » »
Copaibe solidificato . . . . . » 89
Copaibe molificato dall'acido solforico . » »
Copaibe gelatiniforme . . . . . » »
Resina di copaibe . . . . . » »
Essenza di copaibe . . . . . » »
Copaibe (falsificazioni del) (*chim. anal.*) . . » »
Falsificazione colla trementina . . . » »
» colla colofonia . . . . » 90
» coll'olio di ricino . . . » »
» con altri olii grassi . . . » »
» coll'olio di sassafrasso . . » »
Copale (*chim. gen.*) . . . . . » 91
Animè occidentale o resina Courbaril . » »
Animè orientale . . . . . » »
Animè bruno di America . . . . . » »
Copale di Zanguebar . . . . . » »
Sandarusi . . . . . » 92
Chakazzi . . . . . » »
Copale di Sierra-Leone . . . . . » »
Copale di Benguela . . . . . » 93
Copale di Angola . . . . . » »
Copale silicea: copale di mare . . . » »
Copale d'Aura . . . . . » »
Copale di Benin . . . . . » »
Copale delle Indie occidentali; copale in marroni . . . . . » »
Copale Kowrie o Kaurie . . . . . » 94
Copale di Manilla . . . . . » »
Copale di California . . . . . » »
Resina Pinei, o vateria indica . . . » »
Proprietà fisiche e chimiche del copale . » »
Analisi di varie sorta di copale . . . » 95
Differenze fra il copale ed il succino od ambra gialla . . . . . » 96
Copale fossile o copalina (*chim. gen.*) . . . » »
Copale (vernici di) (*chim. tecn.*) — **Fabbi** . » 97
Copali tenere e copali dure . . . . . » »
Come riconoscere le falsificazioni del copale colla resina animè, colla dammara o col succino . . . . . » »
Metodo ordinario di fabbricare le vernici di copale . . . . . » »
Ricetta per una buona vernice di copale . » 98
Vernice grassa di copale . . . . . » »
Vernice dura . . . . . » »
Vernice essiccativa . . . . . » »
Vernice secondo la ricetta di Miller . . » »
Vernice di Miehr . . . . . » »
Vernice di copale, detta *a fuoco*, di Fabbi » »
Fornello per la fusione metodica della copale » »

Digitized by Google

Vernici commerciali; modo di distinguerle da quella di dammara . . . . . *pag.* 99
Vernici di copale ad alcole e spirito di vino » »
Processi pratici per fare la vernice di copale » »
Ricette principali per le vernici di copale » »
Copalina (*chim. min.*). Vedi *Copale fossile.*
Copauvico acido (*chim. gen.*) . . . . . » 100
Copauvato di calce . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Acido ossicopauvico . . . . . » »
Resina ed acido derivanti dall'acido ossicopauvico trattato coll'acido nitrico . . . » »
Ossicopauvati . . . . . » 101
Ossicopauvato di piombo . . . . . » »
» d'argento . . . . . » »
Copauvico (meta-) acido (*chim. gen.*). . . » »
Copaibe di Maracaibo, d'onde fu estratto l'ac. metacopauvico . . . . . » »
Essenza di detto copaibe . . . . . » »
Acido metacopauvico . . . . . » »
Metacopauvato di soda . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Copiapite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Coppella (*chim. docim.*) — **Parone** . . . » »
Coppelline di Le Baillif . . . . . » »
Coppelle di Collas . . . . . » 102
Avvertenze per fabbricare le coppelle per gli usi metallurgici . . . . . » »
Coppellazione (*chim. docim.*) — **Id.** . . . » »
Particolari importanti per condurre la coppellazione quale metodo metallurgico » »
Litargirio che si ottiene per via di coppellazioni, e particolari della sua formazione . . . . . » 103
Analisi di varii litargirii . . . . . » 104
Coproliti (*chim. min.*) — **Baretti** . . . . » »
Coquimbite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . » 105
Coracite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Coraide (*chim. gen.*) . . . . . » »
Corallina officinalis (*chim. gen.*) . . . . » »
Corallina o peonina (*chim. tossic.*) . . . . » »
Controversia se la corallina (materia colorante) sia venefica . . . . . » »
Mezzi per distinguere la stessa tinta colla robbia, colla cocciniglia, colla muresside, col cartamo, col rosso di anilina o colla corallina rossa . . . . . » 106
Corallina (*farm.*) . . . . . » »
Corallina bianca . . . . . » »
Corallina nera o corsicana. . . . . » »
Corallo (*chim. gen.*) . . . . . » »
Principio colorante del corallo . . . » »
Analisi di varii coralli . . . . . » 107
Cordierite (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Coriamirtina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Bromocoriamirtina . . . . . » 108
Prodotti colorati della coriamirtina . . » »
Azione degli acidi sulla coriamirtina. . » »
Reazione squisita che si ha coll'ac. iodidrico » »
Coriamirtina essacetica . . . . . » »
Azione delle basi . . . . . » »
Acido che si forma dalla coriamirtina . . » 109
Sali del detto acido . . . . . » »
Coriandolo (*chim. gen.*) . . . . . » »
Coriandolo (essenza di) (*chim. gen.*) . . . » »
Idrocarburo derivante dall'essenza di coriandolo . . . . . » »
Cloridrato liquido di detta essenza . . » »
Coriaria myrtifolia (*chim. tosc.*) . . . *pag.* 109
Coriaria myrtifolia (*chim. gen.* e *farm.*). Vedi *Sommacco.*
Coriarina (*chim. gen.*) . . . . . » 110
Coridalina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Sali di coridalina . . . . . » 111
Cloridrato di coridalina . . . . . » »
Cloridrato di coridalina e di platino . . » »
Bisolfato di coridalina . . . . . » »
Acetato di coridalina . . . . . » »
Ossalato di coridalina . . . . . » »
Etilocoridalina . . . . . » »
Ioduro di etilocoridalina . . . . . » »
Cloruro di etilocoridalina e di platino . . » »
Corindone (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Telesia . . . . . » »
Armofane . . . . . » »
Smeriglio . . . . . » »
Cornea (*chim. gen.*) . . . . . » 112
Cornea sostanza, epidermosa . . . . . » »
Analisi dei corni di vacca, bufalo e bue » 113
Analisi del corno di cervo . . . . . » »
Analisi del corno di rinoceronte . . . » »
Analisi delle ceneri dei corni di varii animali » »
Cornina od acido cornico (*chim. gen.*) . . . » 114
Corniola (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Cornioli (*farm.*) — **Id.** . . . . . » »
Corniolo (*chim. agron.*) — **Belmi Ant.** . . » »
Corno (*chim. gen.*). Vedi *Cornea sostanza.*
Corno (*chim. tecn.*) — **Parone** . . . . . » »
Lavorazione del corno . . . . . » »
Drizzamento in bianco . . . . . » 115
Drizzamento in verde . . . . . » »
Lastra di corno . . . . . » »
Saldatura delle lastre . . . . . » 116
Maniera di fondere e modellare il corno . » »
Usi diversi dei corni; corni di prima classe (bue, bufalo, stambecco, camoscio) . » »
Usi dei corni di seconda classe (cervo, capriolo) . . . . . » »
Rammollimento dei corni . . . . . » »
Lavori dei corni in Italia . . . . . » 117
Corno fossile (*chim. gen.*) . . . . . » »
Corno di cervo (*farm.*) . . . . . » »
Corno di cervo raschiato . . . . . » »
Corno calcinato . . . . . » »
Spirito volatile di corno . . . . . » »
Sale di corno di cervo . . . . . » »
Olio volatile di corno di cervo . . . . . » »
Corno artificiale (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Corno (colorazione del) (*chim. tecn.*). . . » 118
Colorazione secondo le maniere usuali . » »
Nero e bruno . . . . . » »
Rosso vivo . . . . . » »
Giallo . . . . . » »
Verde . . . . . » 119
Porpora . . . . . » »
Bruno . . . . . » »
Colorazione del corno conforme ai metodi più moderni . . . . . » »
Bianco opaco . . . . . » »
Madreperla . . . . . » »
Nero opaco o slucido . . . . . » »
Nero grigio di ferro . . . . . » »
Grigio d'argento . . . . . » »
Bruno di cioccolatte chiaro . . . . . » »
Bruno di cioccolatte cupo . . . . . » »
Bruno simile a quello di corno di cervo . » 120
Bruno bronzato pei lavori di fondo lucido e di rilievo slucido . . . . . » »

Digitized by Google

Brunobronzo elegante . . . . . pag. 120
Bruno pallido di seta . . . . . » »
Giallo al bicromato . . . . . » »
Bruno al bicromato . . . . . » »
Nero col nitrato mercuroso . . . . . » »
Grigio colla cocciniglia . . . . . » »
Colorazione coi colori di anilina . . . » »
Rosso . . . . . » 121
Viola . . . . . » »
Azzurro . . . . . » »
Verde . . . . . » »
Rosso vivace . . . . . » »
Corno (*chim. agr.*) — **Selmi Aut.** . . . . » »
Usi del corno, unghie e peli nell'agricoltura del Bolognese . . . . . » »
Corno ed unghie sminuzzati o *rizza* . » 122
Ritagli di corno o *cornuzzi* . . . . . » »
Penne usate come si fa del corno . . » »
Cornorina (*chim. gen.*) . . . . . » 123
Cornus (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cornwallite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . » »
Corpo vitreo (*chim. gen.*) . . . . . » »
Corroboranti (*farm.*) . . . . . » »
Corsite (*chim. gen.*) — **Baretti** . . . . . » »
Corticina (*chim. gen.*) . . . . . » 124
Corundofillite — **Bombicci** . . . . . » »
Corydalis bulbosa (Fumaria) (*chim. gen.*) . » »
Cosalite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Cosmetici (*prof.*) . . . . . » »
Costituzione chimica (*chim. gen.*) — **Sestini** » 125
Cenni storici . . . . . » »
Teoria di Berzelius . . . . . » »
Teoria delle sostituzioni e questione che insorse in proposito tra i chimici . . » 126
Teoria dei tipi: tipo meccanico e tipo chimico » »
Teoria dei *noccioli* di Laurent . . . » 127
Sistema unitario di Gerhardt . . . . . » »
Tipi semplici e misti di Gerhardt . . » 128
Atomicità o valenza . . . . . » 129
Struttura molecolare. . . . . » »
Regole con che si combinano i corpi secondo le valenze . . . . . » »
Casi pei radicali monovalenti . . . . » »
» pei bivalenti . . . . . » »
» pei trivalenti . . . . . » 130
» pei tetravalenti. . . . . » »
» pei pentavalenti . . . . . » »
Eccezioni apparenti dei composti che potrebbero contraddire alle regole stabilite sulla valenza . . . . . » 131
Combinazioni a catena . . . . . » »
Radicali composti, e come vi siano soddisfatte le valenze . . . . . » 132
Si danno corpi che manifestano più valenze? » »
Nota su tale questione ed osservazioni in proposito . . . . . » 134
Necessità di raddoppiare le formole di parecchi composti, acciò appariscano soddisfatte le valenze . . . . . » 136
Valenze nei *carbonidi* o sostanze organiche » 137
» nei monocarbonidi . . . . . » »
» nei dicarbonidi . . . . . » »
» nei tricarbonidi . . . . . » 138
» nei tetracarbonidi . . . . . » 139
» nei monoazotidi . . . . . » 140
» nei diazotidi . . . . . » 142
» nei monossidi . . . . . » 143
» nei diossidi . . . . . » 144
» nei triossidi . . . . . » »
» nei tetrossidi . . . . . » »
Costo (radici di) (*farm.*) . . . . . pag. 144
Cotarnammico acido (*chim. gen.*) . . . . » »
Cotarnico acido (*chim. gen.*) . . . . . » 145
Cotarnina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Sali di cotarnina . . . . . » 146
Cloridrato . . . . . » »
Cloromercurato . . . . . » »
Cloroaurato . . . . . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Coticola (*chim. min.*) . . . . . » »
Cotone (*chim. gen.*) . . . . . » 147
Combinazioni cogli alcali . . . . . » »
Macerazione del cotone . . . . . » »
Analisi del cotone . . . . . » »
Principii organici che accompagnano la fibra del cotone . . . . . » 148
Fosfati nella fibra e nei semi del cotone . » »
Resistenza della fibra del cotone . . . » »
Cotone amorfo (*chim. gen.*) . . . . . » »
Liquidi solventi del cotone . . . . . » »
Cotone (cera del) (*chim. gen.*) . . . . . » 149
Cotone (materia colorante del) (*chim. gen.*) . » »
Cotone (influenza degli agenti chimici sulla tenacità del) (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Cotone (riconoscimento tra le altre fibre tessili) (*chim. tecn.*) . . . . . » 150
Discernimento del cotone dal lino . . » »
» » dalla canapa . » 151
» » dalla lana . . » »
» » dalla seta . . » 152
Altre maniere per discernere il cotone dal lino e dalla canapa . . . . . » »
Cotone (olio di) (*chim. tecn.*) — **Parone** . . » 153
Metodo di estrazione . . . . . » »
Reazioni per discernere l'olio di cotone dagli altri olii . . . . . » 154
Cotone (purificazione dell'olio di) (*chim. tecn.*) » »
Cotone (*farm.*) . . . . . » 155
Cotone (*chim. agr.*) — **Selmi Aut.** . . . . » »
Analisi della fibra del cotone . . . . » 156
Cotunnite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Cotyledon umbilicus (*chim. gen.*) . . . . » »
Trimetilammina nel cotyledon . . . . » »
Analisi dello stesso . . . . . » 157
Coua (*chim. gen.*) . . . . . » »
Applicazioni per la tintura . . . . . » »
Courbaril (*chim. agr.*) — **Selmi A.** . . . . » 158
Cousso e coussina. Vedi *Kousso*.
Couzeranite calcare (*chim. min.*) — **Bombicci** » »
Covellina (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Crag (*chim. min.*) — **Baretti** . . . . . » »
Creatina (*chim. gen.*) — **U. Schiff**. . . . » »
Preparazione della creatina. . . . . » 159
Proprietà . . . . . » »
Sintesi e costituzione . . . . . » 160
Creatina artificiale . . . . . » »
Creatina (sali di) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Solfato. . . . . » »
Nitrato . . . . . » »
Cloruri metallici a creatina . . . . . » 161
Alcune reazioni della creatina . . . . » »
Creatina o creatinina (nuova base che le accompagna) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Carnina . . . . . » »
Creatinina (*chim. gen.*) **Id.** . . . . . » »
Sua preparazione e proprietà . . . . » »
Sali di creatinina . . . . . » 162
Cloridrato. . . . . » »
Iodidrato . . . . . » »
Solfato. . . . . » »

Digitized by Google

Zincocloruro . . . . . pag. 162
Cloruro di zinco e di creatinina . . . . » »
Cadmiocloruro di creatinina . . . . . » »
Argentonitrato di creatinina . . . . . » »
Mercurionitrato di creatinina . . . . . » »
Cloroplatinato di creatinina . . . . . » »
Costituzione della creatinina . . . . . » »
Derivati di creatinina . . . . . » »
Iodidrato di etilocreatinina. . . . . » »
Idrato di etilocreatinina . . . . . » 163
Cloridrato di etilocreatinina . . . . . » »
Azocreatina . . . . . » »
Cloridrato di azocreatina . . . . . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Nitrato . . . . . » »
Acido metiloparabanico . . . . . » »
Metilidantoina . . . . . » 164
Crednerite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . . » »
Crema (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Creme medicinali (*farm.*) . . . . . » »
Crema semplice . . . . . » »
» col cioccolatte . . . . . » 165
» col latte di mandorle . . . . . » »
» col fiore d'arancio . . . . . » »
» pettorale . . . . . » »
Crema (*liquor.*) . . . . . » »
Cremometro (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Cremore di tartaro (*chim. gen. e tecn.*) . . . » »
Crenico ed apocrenico acido (*chim. gen.*) . . . » »
Crenati . . . . . » »
Apocrenati . . . . . » »
Creosolo (*chim. gen.*) — **Guareschi** . . . . » 166
Creosolato di potassio . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Etilcreosolo . . . . . » »
Cloruro di creosile . . . . . » »
Acido creosolsolforico . . . . . » 167
Creosolsolfato di bario . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di potassio . . . . . » »
Creosoto (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Proprietà . . . . . » »
Modi di riconoscere l'acido fenico nel creosoto . . . . . » 168
Derivati clorurati del creosoto . . . . » »
Preparazione del creosoto dal catrame di legno . . . . . » »
Creosoto (*farm.*) . . . . . » »
Creosoto (*chim. tecn.*) . . . . . » 169
Creosoto del legno e creosoto del litantrace » »
Modo di ottenerlo industrialmente . . . » »
Composti del creosoto coll'acqua . . . . » »
Usi . . . . . » »
Creosoto per ottenerne materie coloranti. » 170
Creosoto come combustibile . . . . . » »
Creosoto per estrarne gas illuminante . » »
Soda creosotata e suoi usi . . . . . » »
Crescione (*chim. gen.*) . . . . . » 171
Crescione (essenza di) (*chim. gen.*) . . . . » »
Essenza del *lepidium latifolium* . . . » »
Cresolo (*chim. gen.*) — **Paternò** . . . . » »
Cresolo; sua costituzione; cresoli isomeri » 172
Ortocresolo . . . . . » 173
Paracresolo . . . . . » 174
Nitrato di diazotoluene . . . . . » 175
Metacresolo . . . . . » »
Eteri del cresolo . . . . . » 176
Ortocresolato metilico . . . . . » »
» etilico . . . . . » »
Ortocresolato benzoilico . . . . . pag. 176
Paracresolato metilico . . . . . » »
» etilico . . . . . » »
» etilenico . . . . . » »
Acetilparacresolo o paracresolato metilico » 177
Benzoilparacresolo . . . . . » »
Derivati del metacresolo . . . . . » »
Derivati del cresolo per sostituzione dei corpi alogeni all'idrogeno . . . . . » »
Triclorocresolo . . . . . » »
Triclorocresolato ammonico . . . . . » »
Cresolo tetraclorurato . . . . . » »
Metacresolbiclorurato . . . . . » »
Etere metilico del paramonoclorocresolo . » »
Monobrometacresolo . . . . . » 178
Mononitrocresolo . . . . . » »
Binitrocresolo . . . . . » »
Trinitrocresolo . . . . . » »
Trinitrocresolato ammonico . . . . . » »
» potassico . . . . . » »
Trinitrocresolato di piombo . . . . . » 179
Acido nitrococcusico . . . . . » »
Amnidebinitrocresolo . . . . . » »
Sali dell'amnidebinitrocresolo . . . . . » »
Binitroiodocresolo . . . . . » »
Acido cresilpurpurico . . . . . » »
Cresilpurpurato di ammonio . . . . . » »
» di calcio . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Acido ortocresolfosforico . . . . . » »
Ortocresolfosfato di potassio . . . . . » 180
» di bario . . . . . » »
» di bario basico . . . . . » »
Acido paracresolsolforico . . . . . » »
Cresolparasolfato potassico . . . . . » »
» baritico . . . . . » »
» baritico basico . . . . . » »
» piombico . . . . . » »
Altro acido paracresolsolforico . . . . . » »
Acido paracresoldisolforico . . . . . » »
Paracresoldisolfato potassico . . . . . » »
» baritico . . . . . » »
Acido metacresolsolforico . . . . . » 181
Metacresolsolfato baritico . . . . . » »
» baritico basico. . . . » »
» potassico . . . . . » »
Acido paracresolsolforico . . . . . » »
Acidi cresotici . . . . . » »
Acido ortocresotico . . . . . » »
Acido paracresotico . . . . . » »
Acido metacresotico . . . . . » 182
Acido cresolacetico . . . . . » »
Creta calcare (*chim. min.*) — **Bombicci** . . » »
Crictonite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Crine (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Setole . . . . . » »
Crine vegetale. Vedi *Fibre vegetali criniformi.*
Criodina (*chim. gen.*) . . . . . » 183
Criofillite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Criolite (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Modi di estrarre la soda e l'allumina da questo minerale. . . . . » »
Mordente della criolite per le stamperie delle tele dipinte. . . . . » 186
Vetro porcellanico di criolite . . . . . » »
Criolite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 187
Criptidina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Criptofanico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »

Digitized by Google

Criptofanati . . . . . pag. 188
» di potassa, di soda e di ammoniaca . . . . . » »
Criptofanato di bario . . . . . » »
» di calcio . . . . . » »
» di magnesio . . . . . » »
» di cobalto . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Criptolina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Brewstolina . . . . . » »
Criptolite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Criptopicrianina (*chim. gen.*) . . . . . » 189
Crisammico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisammati . . . . . » 190
Crisammato di potassa . . . . . » »
» di soda . . . . . » »
» di ammoniaca . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
» di magnesia . . . . . » »
» di zinco. . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di argento . . . . . » 191
Etere crisammico . . . . . » »
Crisammico acido (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Crisammide (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisammidico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisammidati . . . . . » »
Crisammidato di potassa . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
Crisanilico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisanilina (*chim. gen.*) . . . . . » 192
Sali di crisanilina . . . . . » »
Cloridrato di crisanilina . . . . . » »
Nitrati » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Cloroplatinato » . . . . . » »
Picrati » . . . . . » »
Metilcrisanilina . . . . . » »
Biiodidrato di trimetilcrisanilina . . . » »
Monoiodidrato . . . . . » »
Trimetilcrisanilina . . . . . » »
Etilcrisanilina . . . . . » 193
Cloroplatinato di etilcrisanilina . . . » »
Monoiodidrato . . . . . » »
Crisanilina ed acido acetico . . . . . » »
Crisanisico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisanisato di potassa . . . . . » »
» di ammoniaca . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Etere crisanisico . . . . . » »
Acido crisanisico β . . . . . » 194
Acido ammidecrisanisico . . . . . » »
Ammidecrisanisato di ammoniaca. . . » »
Acido azoammidecrisanisico . . . . . » »
Crisantemo (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisatico o crisatrico acido (*chim. gen.*) . . » »
Crisene (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisene giallo . . . . . » 195
Crisene bianco . . . . . » »
Picrato di crisene . . . . . » »
Nitrocrisene . . . . . » »
Crisochinone . . . . . » 196
Crisindina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisinico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisinato di potassa . . . . . » »
» di ammoniaca . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
Crisoarmina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisoberillo (*chim. min.*) — **Bombicci** . pag. 197
Crisofane (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisocolla (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Crisofanico acido (*chim. gen.*) . . . . . » 198
Preparazione della parmelia . . . . . » »
Preparazione del rabarbaro. . . . . » »
Acido crisofanico acetilato . . . . . » »
Crisogeno (*chim. gen.*) . . . . . » 199
Crisoidina (*chim. gen.*) . . . . . » 200
Crisolepico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisolito (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Crisopicrina od acido vulpico (*chim. gen.*) . » »
Crisopicrinato o vulpato di potassa . . » 201
» » di ammoniaca . » »
» » di barita . . » »
» » di argento . . » »
Crisoramnina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisoratina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crisotoluidina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crista marina, Erbacali, ecc. (*chim. gen.*) . » »
Essenza di crista marina . . . . . » 202
Cloruro di critmilo . . . . . » »
Bromuro di critmilo . . . . . » »
Critsoina . . . . . » »
Critmina . . . . . » »
Idruro di critmile . . . . . » »
Acido critmico . . . . . » 203
Olio fisso della crista marina . . . . . » »
Cristalli (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Descrizione . . . . . » »
Fenomeni che accompagnano la solidificazione e la fusione . . . . . » 204
Proprietà intime dei cristalli . . . . . » 205
Forme pseudoregolari . . . . . » »
Dati su cui si fonda la cristallografia razionale » »
Modi con che variano i cristalli . . . . » »
Distorsione . . . . . » 206
Che cosa è *varietà* nei cristalli . . . . » »
Polimorfismo . . . . . » »
Dimorfismo . . . . . » »
Allotropia ed isomeria . . . . . » »
Sfaldatura dei cristalli . . . . . » 207
Angoli troncati . . . . . » 208
Angoli smussati . . . . . » »
Angoli spuntati . . . . . » »
Legge di simmetria . . . . . » 209
Teoria dei decrescimenti . . . . . » »
Decrescimento sugli angoli . . . . . » 210
Studio geometrico dei cristalli . . . . » 211
Angoli diedri ed angoli solidi . . . . . » »
Assi cristallografici . . . . . » »
Linea di simmetria . . . . . » »
Asse principale . . . . . » 213
Assi secondarii . . . . . » »
Forme semplici . . . . . » »
Legge di razionalità . . . . . » 214
Cristalli geminati . . . . . » »
Geminazione . . . . . » 215
Emitropia . . . . . » »
Strie . . . . . » »
Tremie . . . . . » 216
Curvatura delle faccie . . . . . » »
Impurità dei cristalli . . . . . » »
Notazioni cristallografiche . . . . . » 217
Notazione di Haüy . . . . . » »
Notazione di Weiss . . . . . » »
Notazione di Whewell e Miller . . . » 218
Misura delle incidenze nelle faccie dei cristalli . . . . . » »
Goniometri . . . . . » 219

Digitized by Google

Sistemi cristallini . . . . . *pag.* 221
1° Gruppo isometrico: sistema monometrico » 222
2° Gruppo: dimetrico: sistema tetragonale ed esagonale . . . . . » »
3° Gruppo: trimetrico: sistema ortorombico e clinorombico o monoclino . . . . » »
Studio dei gruppi: gruppo isometrico. . » »
Gruppo dimetrico . . . . . » 223
Gruppo trimetrico . . . . . » 225
Cenno descrittivo di alcune principalissime forme poliedriche dei cristalli . . . » 227
Forme a quattro faccie . . . . . » »
Forme a sei faccie . . . . . » »
Forme ad otto faccie . . . . . » »
Forme a dodici faccie . . . . . » 228
Forme a ventiquattro faccie . . . . . » »
Forme a quarantotto faccie . . . . . » »
Emiedria . . . . . » »
Plagiedria . . . . . » 231
Emiedria strutturale . . . . . » »
Emiedria nei corpi in soluzione e negli amorfi . . . . . » »
Produzione artificiale dei cristalli . . . » 234
Processi per la produzione artificiale dei cristalli . . . . . » »
Produzione per raffreddamento delle soluzioni sature . . . . . » »
Produzione per evaporazione delle soluzioni sature . . . . . » 235
Produzione per assorbimento del solvente di una soluzione satura con una sostanza avida di esso . . . . . » »
Acqua madre . . . . . » »
Influenze che fanno variare le forme e dimensioni dei cristalli . . . . . » »
In qual modo si ottengano cristalli ben conformati . . . . . » »
Azione della temperatura nella formazione dei cristalli . . . . . » 236
Fenomeni di soprasaturazione . . . . » »
Cristallizzatoi, loro qualità e configurazione » 237
Azione reciproca dei cristalli di diverse sostanze in presenza . . . . . » »
Miscugli di materie insolubili nei liquidi che cristallizzano . . . . . » 238
Produzione dei cristalli per soluzione di sostanze cristallizzabili nei solventi fusi . » »
Produzione per soluzione e reazione dei corpi ad alta temperatura e pressione . . » 239
Produzione per lento passaggio di soluzioni attraverso dei corpi porosi; dialisi; lenta reazione, ecc. . . . . » »
Produzione per azioni elettrochimiche fra due soluzioni che lentamente vengono in contatto. . . . . » »
Produzione per fusione di sostanze cristallizzabili . . . . . » »
Pattinsonaggio . . . . . » 240
Produzione per decomposizione ignea di composti per la quale si pongono in libertà corpi atti a cristallizzare . . . . . » »
Gemme e diamanti artificiali . . . . » »
Produzione per azione dei vapori sui corpi solidi . . . . . » »
Cristallizzazione a temperature inferiori al punto di fusione . . . . . » 241
Produzione per reazione di vapori sotto l'influenza del riscaldamento . . . . » »
Produzione per sublimazione di sostanze cristallizzabili . . . . . » 242
Produzione per attriti, azioni meccaniche, riscaldamento protratto senza fusione reale *pag.* 242
Forza cristallogenica . . . . . » 243
Le applicazioni tecniche della cristallizzazione . . . . . » 244
Usi della depurazione . . . . . » »
Usi per la tempera . . . . . » »
Devetrificazione . . . . . » »
Alberi metallici . . . . . » 245
Marezzato metallico . . . . . » »
Cristallizzazioni stellate sulla superficie . » »
Quadri cristallizzati . . . . . » »
Impressione delle cristallizzazioni arboree » 246
Incisione delle medesime . . . . . » »
Carta con superficie cristallizzata per biglietti di visita . . . . . » 247
Cristalli organizzati e viventi (*chim. gen.*) . . » »
Cristallina (*chim. gen.*) . . . . . » 248
Cristallino, tessuto cristallino (*chim. gen.*) . » »
Cristallogenica forza (vedi pag. 43) — **Bombicci**.
Cristallizzazione (applicazione tecnica della) (vedi pag. 244).
Cristianite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 249
Crocina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crocetina . . . . . » 250
Crocina (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Croco di Marte (*chim. e farm.*) . . . . . » »
Croco di Venere; croco del sole; croco dei metalli . . . . . » »
Croconico acido (*chim. gen.*). Vedi *Rodizonico acido*.
Crocoxantina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crocus sativus (*chim. gen.*). Vedi *Zafferano*.
Crogiuoli (*chim. anal. e tecn.*) . . . . . » 251
Crogiuoli di argento . . . . . » »
» di platino . . . . . » »
» di ferro . . . . . » »
» di porcellana . . . . . » 252
» di Assia e di piombaggine . . » »
Composizione chimica dei crogiuoli di Assia » »
Loro fabbricazione . . . . . » 253
Crogiolini di argilla . . . . . » »
Crogiuoli di piombaggine . . . . . » »
Processi diversi con cui sono fabbricati . » »
Crogiuoli detti orciuoli a rullo . . . . » 255
Crogiuoli brascati . . . . . » »
» di carbone . . . . . » »
» di calce . . . . . » 256
» di magnesia . . . . . » »
Crogiuoli di magnesia . . . . . » 257
Crogiuolo a fornello (*chim. tecn.*) . . . . » »
Cromati (*chim. gen.*) . . . . . » 258
Cromati di potassa . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
Bicromato . . . . . » 259
Bicromato e solfato di potassa. . . . » 260
Cromato di cloruro di potassio . . . » »
Cromato di potassa e d'ammoniaca . . » »
» » e di magnesia . . » »
» » e cloruro di mercurio » »
» » e cianuro di mercurio » »
Tricromato di potassa . . . . . » »
Cromati di soda . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
Bicromato . . . . . » »
Cromato di cloruro di sodio . . . . » »
Cromati di ammoniaca . . . . . » »
Bicromato . . . . . » »
Cromato sopracido di ammoniaca . . . » 261
Cromammato di ammoniaca . . . . . » »
Cromato di cloruro d'ammonio . . . » »

Digitized by Google

Cromati di bario . . . . . pag. 261
Cromato neutro . . . . . » »
Bicromato . . . . . » »
Cromati di stronziana . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
Bicromato . . . . . » »
Cromati di calce . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
Bicromato . . . . . » »
Cromato di calce e potassa . . . . . » »
Cromati di magnesia . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
Cromato di magnesia e di ammoniaca . » »
Cromato di alluminio . . . . . » »
Cromato di glucinio . . . . . » »
Cromato d'ittrio . . . . . » »
Cromato di litio . . . . . » »
Cromati di cerio . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
Bicromato . . . . . » »
Cromati di ferro . . . . . » »
Cromato ferrico neutro . . . . . » »
Cromato basico . . . . . » »
Cromati di manganese . . . . . » 262
Cromato manganoso neutro . . . . . » »
» » basico . . . . . » »
Cromato manganico . . . . . » »
Cromati di cromo . . . . . » »
Cromati di bismuto . . . . . » »
Cromati di stagno . . . . . » »
Cromato stannoso . . . . . » »
Cromato stannico . . . . . » »
Cromati di cadmio . . . . . » »
Cromati di zinco . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
» basico . . . . . » »
» acido . . . . . » 263
» ammoniacale . . . . . » »
» di zinco e di potassio . . . » »
Altro cromato di zinco e potassio . . . » »
Cromati di cobalto . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
» basico . . . . . » »
Bicromato . . . . . » »
Cromati di niccolo . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
» acido . . . . . » »
» basico . . . . . » »
» ammoniacale . . . . . » »
Cromati di rame . . . . . » 264
Cromato neutro . . . . . » »
Bicromato . . . . . » »
Cromato quadriramico . . . . . » »
» triramico . . . . . » »
» ammoniacale . . . . . » »
» di rame e potassa . . . . . » »
Usi del cromato triramico nell'analisi organica . . . . . » »
Cromati di piombo . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
» basico . . . . . » 265
» sesquipiombico . . . . . » »
Cromati di tallio . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
Bicromato . . . . . » »
Tricromato . . . . . » »
Cromati di mercurio . . . . . » »
Cromato mercuroso neutro . . . . . » »
» » basico . . . . . » »
» mercurico neutro . . . . . » »
Cromato trimercurico . . . . . pag. 265
» tetramercurico . . . . . » 266
Prodotti tra il cromato di mercurio ed il cloruro od il cianuro di mercurio . . . » »
Cromati di argento . . . . . » »
Cromato neutro . . . . . » »
Bicromato . . . . . » »
Cromato ammoniacale . . . . . » »
Bicromato d'argento con cianuro di mercurio » »
Cromati di molibdeno . . . . . » »
Cromato di protossido . . . . . » »
» neutro di biossido . . . . . » »
» acido di biossido . . . . . » »
» basico di biossido . . . . . » »
Cromato di acido molibdico . . . . . » 267
Cromati di vanadio . . . . . » »
Cromati di urano . . . . . » »
Cromato di sesquiossido . . . . . » »
Cromiti (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cromito di biossido di rame . . . . . » »
» di protossido o cromito ramoso . » »
» di zinco . . . . . » 268
Cromiti di ferro naturali . . . . . » »
Cromito di ferro artificiale . . . . . » »
Cromo (*chim. gen.*) . . . . . » »
Estrazione . . . . . » 269
Proprietà . . . . . » 270
Cromo (combinazioni coi metalloidi) (*chim. gen.*) » »
Cloruri di cromo . . . . . » »
Protocloruro . . . . . » »
Cloruro cromico o sesquicloruro di cromo » 271
Cloruro di cromo idratato . . . . . » 272
Ossicloruro derivante dal cloruro verde . » »
Cloridrato di ossido di cromo . . . . » »
Clorocromiti . . . . . » »
Clorocromito di potassio . . . . . » 273
» di sodio . . . . . » »
» di ammonio . . . . . » »
Sesquicloruro di cromo nella modificazione azzurro-violacea . . . . . » »
Tetracloruro di cromo . . . . . » »
Percloruro di cromo . . . . . » »
Acido cloro-cromico . . . . . » »
Bromuro di cromo . . . . . » 274
Sesquibromuro . . . . . » »
Sesquibromuro idratato . . . . . » »
Ossibromuri . . . . . » »
Protobromuro . . . . . » »
Ioduri di cromo . . . . . » »
Sesquioduro anidro . . . . . » »
» idratato . . . . . » »
Acido iodocromico . . . . . » »
Fluoruri di cromo . . . . . » 275
Sesquifluoruro . . . . . » »
Perfluoruro . . . . . » »
Cianuri di cromo (vedi vol. IV, pag. 401).
Solfuri di cromo . . . . . » »
Protosolfuro . . . . . » »
Sottosolfuro . . . . . » »
Sesquisolfuro . . . . . » »
Solfocromati . . . . . » 276
Solfocromato di potassa . . . . . » »
Fosfuri di cromo . . . . . » »
Azoturi di cromo . . . . . » »
Siliciuro, boruro e carburo di cromo . . » »
Cromo (composti ossigenati del) (*chim. gen.*) . » 277
Protossido di cromo . . . . . » »
Ossido cromoso-cromico . . . . . » »
Sesquiossido di cromo . . . . . » »
» » amorfo . . . . . » »

Digitized by Google

Sesquiossido di cromo cristallizzato. . *pag.* 278
» » idratato . . . . . » »
Modificaz. speciali del sesquiossido di cromo» »
Anidride cromica od acido cromico . . » 279
Acido percromico . . . . . » 281
Cromati di ossido di cromo od ossidi bruni di cromo . . . . . » »
Cromo (composti ammoniati del) (*chim. gen.*) » 282
Prodotti risultanti dalla decomposizione dei composti di cromo ammoniati . . . » »
Composto ottenuto da Morland . . . » 283
Cromo (leghe del) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cromo ed alluminio . . . . . » »
Cromo (sali di) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Sali cromosi o di protossido . . . . . » »
Solfato di protossido di cromo . . . . . » »
Solfato cromoso-potassico . . . . . » »
Carbonato di protossido di cromo . . . » 284
Fosfato . . . . . » »
Acetato . . . . . » »
Sali cromici o di sesquiossido . . . . . » »
Solfato viola di sesquiossido di cromo . » »
Solfato verde . . . . . » 285
Solfato rosso insolubile . . . . . » »
Solfati basici di sesquiossido di cromo . » »
Allumi di cromo . . . . . » »
Allume viola . . . . . » »
Allume verde . . . . . » 286
Allume cromo-sodico . . . . . » 287
Doppio allume di cromo e di alluminio . » »
Allume di cromo ammoniacale . . . . » »
Solfito di cromo . . . . . » »
Iposolfato . . . . . » »
Nitrati di cromo . . . . . » »
Nitrato neutro . . . . . » »
Nitrati basici . . . . . » »
Carbonati di sesquiossido di cromo . . » 288
Fosfati . . . . . » »
Metafosfato . . . . . » »
Pirofosfato . . . . . » »
Arseniato di cromo (vedi vol. II, pag. 525).
Fosfito di cromo . . . . . » »
Clorato . . . . . » »
Bromato . . . . . » »
Iodato . . . . . » »
Borato (Vedi vol. III, pag. 289).
Silicato di cromo . . . . . » »
Seleniato di cromo e potassio od allume selenico di cromo . . . . . » »
Selenito di cromo . . . . . » 289
Tellurito . . . . . » »
Vanadato . . . . . » »
Molibdato . . . . . » »
Acetati di sesquiossido di cromo . . . » »
Acetato neutro . . . . . » »
Acetato basico . . . . . » »
Acetotetracloruro di cromo . . . . . » »
Diacetosolfato di cromo . . . . . » »
Pentacetonitrato di cromo . . . . . » »
Cromo (solfosali di) (*chim. gen.*). . . . . » »
Solfoarseniato . . . . . » »
Solfoarsenito . . . . . » »
Solfocarbonato . . . . . » »
Solfomolibdato . . . . . » 290
Persolfomolibdato . . . . . » »
Solfotunstato . . . . . » »
Cromo (composti industriali) . . . . . » »
Acido cromico, sua preparazione, suoi usi » »
Preparazione dei cromati alcalini . . . » 291
Antico processo . . . . . » »
Perfezionamento dell'antico processo . *pag.* 291
Processo di Carlo Watt . . . . . » »
Due processi immaginati da Tilghman . » »
Processo di Swindall . . . . . » 292
Processo di James Booth . . . . . » »
Fabbricazione del bicromato di soda e di quello di potassa conforme al metodo di Delacretaz . . . . . » »
Processo di Ward per la fabbricazione dell'acido cromico e dei cromati . . . . » 293
Processo del Jacquelin dal bicromato di calce» 294
Processo per fabbricare i cromati, di Poussier . . . . . » 295
Falsificazioni dei cromati di potassa . . » »
Bicromato di soda, sua preparazione . . » 296
Bicromato di ammoniaca . . . . . » »
Bicromati di barita, stronziana, calce e magnesia . . . . . » »
Cromato doppio di potassa e d'ammoniaca » »
Cromato di piombo . . . . . » 297
Cromato di zinco . . . . . » »
Cromato di barita . . . . . » »
Cromato doppio di calce e potassa . . » »
Fabbricazione dei sali a base di sesquiossido di cromo . . . . . » »
Fabbricazione del solfato di cromo. . . » »
Allume di cromo . . . . . » »
Fabbricazione del sesquiossido di cromo per giovarsene in quella del bicromato di potassa . . . . . » 298
Colori a base di cromo . . . . . » »
Giallo di cromo; arancio e rosso di cromo » »
Cromati di piombo mescolati con altri composti . . . . . » 300
Usi dei cromati di piombo e loro falsificazione» 301
Cromato di zinco o giallo di bottone d'oro » »
Giallo di barita . . . . . » 302
Giallo di Salvetat, o cromato di calce e potassa» »
Cromati rossi di mercurio ed argento . . » »
Sali di sesquiossido di cromo considerati come materie coloranti . . . . . » »
Metafosfato di cromo o verde d'Arnaudon. » »
Verde di Mathieu-Plessis . . . . . » »
Verde di Schweitzer . . . . . » »
Verde arseniato di cromo . . . . . » 303
Alluminato di cromo e cobalto, o verde di Salvetat . . . . . » »
Verde di Milory . . . . . » »
Sesquicloruro di cromo come materia colorante . . . . . » »
Colori dell'ossido di cromo . . . . . » 304
Verde di cromo . . . . . » »
Verde di Guignet . . . . . » »
Verde di cromo di Casthelaz e Leune . » 306
Ossido di cromo cristallizzato ed iridescente » »
Colori di cromo per la pittura sulla porcellana »
Giallo di cromo da applicare sull'invetriatura» »
Verde di prato sotto invetriatura . . . » 307
Rosso scarlatto sull'invetriatura . . . » »
Cromo (determinazione qualitativa e quantitativa, e separazione dagli altri metalli)(*chim. anal.*)» »
Reazioni comuni a tutti i composti di cloro » »
Reazioni dei sali di protossido di cromo . » »
Reazioni principali dei sali di sesquiossido » 308
Reazioni dei cromati . . . . . » »
Modo di scoprire traccie di cromo nel ferro, nelle ghise, negli acciai e nei minerali ferruginosi . . . . . » 309
Determinazione del cromo come elemento basico . . . . . » »

Digitized by Google

Separazione del cromo dagli altri metalli *pag.* 309
Separazione dai metalli alcalini e terroso-alcalini . . . . . » »
Separazione dall'allumina, glucina ed altre terre non alcaline . . . . . » 310
Separazione dal ferro e dal manganese . » »
Separazione dal ferro, manganese ed allumina » 311
Separazione dal titanio, tantalo, niobio, rame, stagno e piombo . . . . . » »
Separazione dell'ossido di cromo dall'acido cromico . . . . . » »
Dosamento del cromo nei cromati . . » »
Dosamento dell'acido cromico col metodo volumetrico . . . . . » 312
Separazione dell'acido cromico dagli altri acidi » 313
Separazione dell'acido cromico dagli alcali » »
Separazione dell'acido cromico dalla calce, stronziana e barita . . . . . » »
Separazione dell'acido cromico dalla magnesia » 314
Separazione dell'acido cromico dal ferro e dal manganese . . . . . » »
Separazione dell'acido cromico dall'argento, mercurio, cadmio e rame . . . . . » »
Separazione dell'acido cromico dal tallio . » »
Dosamento del cromo nei minerali cromiferi » »
Determinazione del peso atomico del cromo » 315
Cromo (analisi commerciale dei minerali di cromo) (*chim. tecn.* ed *anal.*) . . . . . » »
Polverizzazione del minerale . . . . . » »
Fusione col bisolfato di potassa . . . . » »
Precipitazione degli ossidi metallici . . » 316
Fusione col clorato di potassa e col carbonato di soda . . . . . » »
Dosamento dell'acido cromico . . . . . » »
Metodi americani pei minerali di cromo . » »
Cromogeno (*chim. tecn.*) . . . . . » 318
Cromosacetile (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cromotartrico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Crostacei (guano di) (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Crostacei (materia colorante dei gusci, conchiglie e di altri tegumenti solidi dei) (*chim. gen.*) » 319
Crotonica aldeide (*chim. gen.*) — **Amato** . » »
Crotonico acido (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » 320
Crotonati . . . . . » 321
Crotonato potassico . . . . . » »
» ammonico . . . . . » »
» argentico . . . . . » »
» baritico . . . . . » »
» magnesico . . . . . » »
Acidi crotonici clorati . . . . . » »
Acido monoclorocrotonico di Geuther . » »
Monoclorocrotonato di etile . . . . . » »
» di sodio . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
Cloruro di monoclorocrotonile . . . . . » »
Monoclorocrotonammide . . . . . » »
Acido monoclorocrotonico di Frœlich, od acido monocloroquartenilico . . . . . » »
Monoclorocrotonato di etile (di Frœlich) . » »
» di metile . . . . . » »
» di potassio . . . . » »
» di sodio . . . . . » 322
» di ammonio . . . . » »
» di argento . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di calcio . . . . . » »
» di magnesia . . . . » »
» di rame . . . . . » »
Monoclorocrotonato di mercurio . . *pag.* 322
» di piombo . . . . . » »
» di zinco . . . . . » »
» di manganese . . . » »
» di cobalto . . . . . » »
» di tallio . . . . . » »
Acido triclorocrotonico . . . . . » »
Cloruro di triclorocrotonile . . . . . » »
Etere triclorocrotonico . . . . . » »
Triclorocrotonammide . . . . . » »
Triclorocrotonato di etile . . . . . » »
» di potassio . . . . . » »
» di ammonio . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Cloruro di triclorocrotonile . . . . . » »
Triclorocrotonammide . . . . . » »
Acidi crotonici bromati . . . . . » »
Acido monobromocrotonico od acido monobromotetracrilico . . . . . » »
Monobromocrotonato etilico . . . . . » 323
» di argento . . . . » »
» di calcio . . . . . » »
Acido dibromocrotonico . . . . . » »
Acido tribromocrotonico . . . . . » »
Crotonico cloralе (*chim. gen.*) — **Amato** . » »
Crotoncloralidrato . . . . . » »
Crotonilene (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » 324
Bicloruro di crotonilene . . . . . » »
Bibromuro di crotonilene . . . . . » »
Tetrabromuro di crotonilene . . . . . » »
Crotonilene monoclorurato . . . . . » »
» tetraclorurato . . . . . » »
Crotontiglio (*farm.*) . . . . . » »
Preparazione dell'olio di crotontiglio . . » »
Crotontiglio (olio di) (*chim. gen.*) . . . . . » 325
Crotonolo . . . . . » »
Croupi (olio di) (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Cuba (bitume di) (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Cubeba Clusii (*chim. gen.*) . . . . . » 326
Cubebe (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cubebe (canfora di) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cubebe (essenza di) (*chim. gen.*) . . . . . » 327
Cloridrato di essenza di cubebe . . . . » »
Cubebe (resina di) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cubebe (*farm.*) . . . . . » »
Cubebe delle Indie Olandesi (*farm.*) . . . » »
Cubebe (falsificazioni del) (*chim. anal.*) . . » »
Cubebene (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cubebico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cubebato di argento . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Cubebina (*chim. gen.*) . . . . . » 328
Cubilosa (*chim. gen.*) . . . . . » »
Nidi di Tonchino . . . . . » »
Cucumis (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cucumis prophetarum . . . . . » »
Cucurbita (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cucumis citrullus . . . . . » 329
Cucurbita dell'alambicco (*chim.*) . . . . . » »
Cucurbita lagenaria (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cucurbitacee (semi delle) (*farm.*) . . . . . » »
Semi freddi delle farmacie . . . . . » »
Cudbear o cubear (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Cutilaban o culilavan (essenza di) (*chim. gen.*) » »
Cumarammina od ammidocumarina (*chim. gen.*) — **Guareschi** . . . . . » »
Cloridrato . . . . . » »
Cloroplatinato. . . . . » »

Digitized by Google

Cumarico acido (*chim. gen.*) — **Guareschi** *pag.* 329
Cumarati . . . . . » 330
Cumarato di ammonio . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di zinco . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Acido butirrocumarico . . . . . » »
Acido valerocumarico . . . . . » »
Acido idrocumarico . . . . . » »
Acido idrocumarinico . . . . . » »
Idrocumarinato di ammonio . . . . . » 331
» di sodio . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
Anidride idrocumarinica . . . . . » »
Costituzione dell'acido idrocumarinico . » »
Acido paracumarico . . . . . » »
Acido idroparacumarico . . . . . » »
Cumarilico acido (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » 332
Acido bromocumarilico . . . . . » »
Acido solfocumarilico . . . . . » »
Acido disolfocumarilico . . . . . » »
Cumarina (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Cumarina artificiale . . . . . » »
Cloroantimoniuro di cumarina . . . . » 333
Derivati nitrosostituiti della cumarina . » »
Nitrocumarina . . . . . » »
Derivati cloro e bromosostituiti . . » »
Monoclorocumarina . . . . . » »
α clorocumarina . . . . . » 334
β clorocumarina . . . . . » »
Bicloruro di cumarina . . . . . » »
Tetraclorocumarina . . . . . » »
α bromocumarina . . . . . » »
β bromocumarina . . . . . » »
α dibromocumarina . . . . . » »
Bibromuro di cumarina . . . . . » »
Omologhi della cumarina . . . . . » »
Cumarina butirrica . . . . . » »
Cumarina valerica . . . . . » »
Idrocumarina . . . . . » »
Costituzione dell'acido cumarico e della cumarina . . . . . » »
Cumene o cumolo (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » 335
Cumene dell'acido cuminico . . . . » 336
Monobromocumene . . . . . » »
Derivati nitrosostituiti . . . . . » »
Mononitrocumene . . . . . » 337
Dinitrocumene . . . . . » »
Trinitrocumene . . . . . » »
Acido solfocumenico . . . . . » »
Solfocumenati di magnesio, calcio ed argento » »
Derivati ammidati . . . . . » »
Azoderivati . . . . . » »
Costituzione chimica del cumene derivante dall'acido cuminico . . . . . » »
Propilbenzina . . . . . » »
Paraetilmetilbenzina . . . . . » »
Trimetilbenzina α, o pseudocumene od isocumene . . . . . » »
Bromopseudocumene . . . . . » 338
Dibromopseudocumene . . . . . » »
Tribromopseudocumene . . . . . » »
Nitropseudocumene . . . . . » »
Dinitropseudocumene . . . . . » »
Trinitropseudocumene . . . . . » »
Bromodinitropseudocumene . . . . » »
Ammidenitropseudocumene . . . . » »
Acido solfopseudocumenico . . . . . » »
Solfopseudocumide . . . . . *pag* 338
Prodotti di ossidazione del pseudocumene » »
Sua costituzione . . . . . » »
Trimetilbenzina β, o mesitilene . . . » »
Cumene del carbon fossile . . . . . » 339
Cumene del forone . . . . . » »
Cumidina (*chim. gen.*) — **Guareschi** . . . » »
Sali di cumidina . . . . . » 340
Cloroplatinato . . . . . » »
Cloridrato . . . . . » »
Nitrato . . . . . » »
Solfato . . . . . » »
Tribromocumidina . . . . . » 341
Nitrocumidina . . . . . » »
Solfato di nitrocumidina . . . . . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Cianocumidina . . . . . » »
Pseudocumidina . . . . . » »
Sali di pseudocumidina . . . . . » »
Diammidecumene e diammidecumolo . . » »
Cumidinico acido (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » »
Cumidinato di calcio . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
Cumilammine o cimilammine o cumentilammine (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Monocumilammina . . . . . » »
Cumilcarbammato di cumilammonio . . » 342
Cloridrato di monocumilammina . . . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Dicumilammina . . . . . » »
Cloridrato di dicumilammina . . . . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Tricumilammina . . . . . » »
Cloridrato di tricumilammina . . . . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Cumile, cumentile, cimile (*ch. gen.*) — **Id.** . . » »
Cumilene (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Cumilendiammina . . . . . » »
Acetale cuminico . . . . . » »
Acetato di cumilene . . . . . » 343
Benzoato di cumilene . . . . . » »
Cumilico acido (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » »
Cumilati . . . . . » »
Cuminammide o cimenammide (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Tiocuminammide . . . . . » »
Fenilcuminammide . . . . . » 344
Octilcuminammide . . . . . » »
Solfofenilcuminammide . . . . . » »
Solfofenilbenzocuminammide . . . . » »
Salicilcuminammide . . . . . » »
Cuminica aldeide, o aldeide cimenica (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Solfito di cuminilpotassio . . . . . » 345
» di cuminilsodio . . . . . » »
» di cuminilammonio . . . . . » »
Aldeide cuminica solforata . . . . . » »
» » monoclorica . . . . » »
» » monobromica . . . » »
Cuminica anidride o anidride cimenica (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Anidride acetocuminica . . . . . » »
» benzocuminica . . . . . » »
» cuminenantilica . . . . . » »
» cumineugenica . . . . . » »
Cuminico acido od acido cimenico (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Cuminati . . . . . » 346
Cuminato d'ammonio . . . . . » »
» di bario . . . . . » »

Digitized by Google

Cuminato di calcio . . . . . pag. 346
» d'argento . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» di etile od etere etilcuminico . » »
» di fenile od etere fenilcuminico » »
Acido nitrocuminico . . . . . » »
Nitrocuminato di etile . . . . . » »
Acido trinitrocuminico . . . . . » »
Trinitrocuminati . . . . . » »
Acido bromocuminico . . . . . » 347
» ossicuminico . . . . . » »
» ammidecuminico od acido ossicumin-ammidico . . . . . » »
Ammidecuminato di etile . . . . . » »
Cloroplatinato di acido ammidecuminico . » »
Acido diazoammidecuminico . . . . » »
Cuminico alcole, od alcole cimilico, od alcole cimenico (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Etere cumicloridrico o clororo di cumile » 348
Etere cumicianidrico . . . . . » »
Etere cumilbenzoico o benzoato di cumile » »
Cuminile (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Cloruro di cuminile . . . . . » 349
Idruro . . . . . » »
Cuminiluro di potassio . . . . . » »
Cuminile (perossido di) (*chim. gen.*) . . . » »
Cumino (*chim. e farm.*) . . . . . » »
Cuminurico acido od acido cimenurico (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Cumonitrile o cimenonitrile (*chim. gen.*) — **Id.** » 350
Nitrocumonitrile . . . . . » »
Ammidecumonitrile o cumonitrilammina » »
Cuoio artificiale (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Cuoio impermeabile (*chim. tecn.*) . . . . » 351
Cuoio (modo di rendere utili i ritagli di) (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Cuore (*chim. gen.*) . . . . . » 353
Cuprammonio (*chim. gen.*) — **U. Schiff** . . » »
Sali di cuprosonio . . . . . » 354
» cupriconio . . . . . » »
» ammicupriconio . . . . . » 355
» diammicupriconio . . . . . » »
» triammicupriconio . . . . . » »
» etilcupriconio . . . . . » 356
» fenilcupriconio . . . . . » »
Cuproammoniacale liquido . . . . . » »
Cuprosoacetile (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ossido di cuprosoacetile . . . . . » »
Cloruro di cuprosoacetile . . . . . » 357
Cloruro doppio di cuprosoacetile e d'ammonio » »
Ossicloruro di cuprosoacetile . . . . . » »
Bromuro » . . . . . » »
Ossibromuro » . . . . . » »
Ioduro » . . . . . » »
Ossiioduro » . . . . . » »
Ossicianuro » . . . . . » »
Solfuro » . . . . . » »
Solfito basico » . . . . . » »
Cuprosoallile (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cuprosolfuri (*chim. gen.*) . . . . . » 358
Cuprosolfuro cuprosopotassico . . . . . » »
» cuprososodico . . . . . » »
» cuproso-ferroso-potassico . » »
» cuproso-ferroso-sodico . . » »
Curaçao (*liquor.*) . . . . . » »
Scorze di curaçao . . . . . » 359
Curaçao liquore, qualità ordinaria . . . » »
» » mezzafina . . » »
» » fina . . . . . » »
» sopraffino (ricetta antica) » »
Curaçao liquore bianco . . . . pag. 359
» sopraff. (ricetta moderna) » »
Amaro del curaçao . . . . . » 360
Spirito di scorze a fettuccie . . . . . » »
Tintura o colore pel curaçao . . . . . » »
Curaçao secondo la ricetta olandese . . » »
Infusione di curaçao . . . . . » »
Altri colori pel curaçao . . . . . » »
Curarina (*chim. gen.*) . . . . . » 361
Curarina (pseudo-) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Curaro (*chim. gen.*) . . . . . » »
Curaro (*farm.*) . . . . . » 362
Curaro e curarina (*chim. tosc.*) . . . . . » »
Curaro (effetti fisiologici del) (*ch. fisiol.*) — **Vella** » 363
Curassina (*chim. tecn.*) . . . . . » 367
Curcas purgans e curcas multifida (*chim. gen.*) » »
Olio del curcas purgans . . . . . » »
Curcuma (*chim. gen.*) . . . . . » »
Curcuma (essenza di) o curcumolo (*chim. gen.*) » 368
Curcuma (carta reattiva di) (*chim. anal.*) . . » 369
Curcuma (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Curcumina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Curcuminato di piombo . . . . . » 371
Curcumina ed acido borico . . . . . » »
Pseudocurcumina . . . . . » »
Rosocianina . . . . . » »
Cusparina (*chim. gen.*) . . . . . » 372
Cuticico (acido) (*chim. gen.*). . . . . » »
Cutina o Cutosa (*chim. gen.*) . . . . . » »
Membrana epidermica dei pomi di terra . » 373
Cutosa (*chim. gen.*). V. *Cutina.*
Cyperus (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cyperus esculentus . . . . . » »
Cyperus longus . . . . . » 374
Dafnetina (*chim. gen.*) . . . . . » 375
Combinazione piombica della dafnetina . » »
Dafnina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Daleminzite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . » 376
Dalia (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Dalina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Damalurico (acido) (*chim. gen.*). . . . . » »
Dambonite (*chim. gen.*) . . . . . » 377
Dambosa . . . . . » »
Acido dambosolforico . . . . . » 378
Dammara (resina di) (*chim. gen.*) . . . . » »
Dammara d'Australia . . . . . » »
Acido dammarico . . . . . » »
Dammarana . . . . . » 379
Dammarolo . . . . . » »
Dammarone . . . . . » »
Dammara delle Indie . . . . . » »
Dammarilo . . . . . » »
Acido dammarilico idrato . . . . . » »
Acido dammarico anidro . . . . . » »
Dammarilo emidrato . . . . . » 380
Dammarina . . . . . » »
Dammara aromatica . . . . . » »
Dammara Saul . . . . . » »
Dammara nera . . . . . » »
Dammara rosea . . . . . » 381
Dammara matu . . . . . » »
Dammara (applicazioni industriali della resina di) (*chim. tecn.*) — **Fabbi** . . . . . » »
Processo per la vernice all'essenza mediante la fusione . . . . . » »
Processo della vernice all'essenza per semplice soluzione . . . . . » 382
Vernice di Dammara di Heller . . . . » »
Vernice di Dammara di Miller . . . . » »
» » all'etere . . . . » »

Digitized by Google

Vernice di Dammara alla benzina . . *pag.* 382
» » coll'alcole e l'olio di lino . . . . » »
Dammarico (acido) (*chim. gen.*). V. *Dammara d'Australia.*
Dammarilico (acido) (*chim. gen.*), V. *Dammara delle Indie.*
Dammarilo (*ch. gen.*). V. *Dammara delle Indie.*
Dammarilo (emidrato di) (*chim. gen.*) V. *Dammara delle Indie.*
Dammarina (*ch. gen.*). V. *Dammara delle Indie.*
Dammarolo (*ch. gen.*). V. *Dammara d'Australia.*
Dammarone (*ch. gen.*). V. *Dammara d'Australia.*
Damolico (acido) (*ch. gen.*). V. *Damalurico acido.*
Damourite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Danalite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 383
Danburite (*chim. min.*) — **Id** . . . . . » »
Datisca cannabina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Datiscetina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Datiscina (*chim. gen.*) . . . . . » 384
Datolite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Datteri (*chim. gen.*) . . . . . » 385
Datteri (*farm.*) . . . . . » »
Datura (*chim. gen.*) . . . . . » 386
Datura stramonium (*farm.*). V. *Stramonio.*
Daturina (*chim. gen.*) . . . . . » »
La daturina è identica o no all'atropina? » »
Daturina (*chim. tox.*). V. *Atropina.*
Davyna (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 387
Decacrilico acido (*chim. gen.*) — **Guareschi** . » »
Decenilene (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Dechenite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » 388
Decile (idruro di) (*chim. gen.*) — **Guareschi** » »
Etere etildecilico . . . . . » »
Decilene (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Deciliche combinazioni (*chim. gen.*) — **Id.** . » »
Aldeide decilica . . . . . » »
Acido caprico . . . . . » »
Caprato di metile . . . . . » »
Caprato di amile . . . . . » »
Caprinone . . . . . » »
Cloruro di caprinile . . . . . » 389
Decoloranti (*chim. gen.*). V. *Scoloranti sostanze.*
Decolorimetro e Colorimetro di Duboscq e Mene (*chim. tecn.*) — **Arnaudon G.** . . . » »
Decorazione ceramica (*chim. tecn.*) . . . » 390
Appunti generali sulle materie coloranti » »
Ossidi metallici . . . . . » »
Vernici opache . . . . . » 391
Smalti. . . . . » »
Colori . . . . . » »
Metalli . . . . . » »
Lustri . . . . . » 392
Usi, natura, applicazione degli ossidi metallici . . . . . » »
Pink-colour . . . . . » 395
Colori di certe porcellane della Cina . . » »
Colori di certe ceramiche antiche . . » 396
Deidracetico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Deidracetati . . . . . » »
Deidracetato di bario . . . . . » »
» di sodio . . . . . » »
» di calcio . . . . . » »
» di zinco . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Delessite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Delfino (grasso di) (*chim. tecn.*) . . . . » »
Demidoffite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Densità (*chim. e fis.*) — **Paternò** . . . . » »
Metodi per la determinazione dei pesi specifici dei corpi . . . . . *pag.* 397
Pesi specifici dei solidi . . . . . » 398
Metodo della boccetta . . . . . » »
Metodo della bilancia idrostatica . . . » 399
Metodo dell'aerometro di Nicholson . . » »
Tabella de' valori della densità e del volume dell'acqua distillata da — 10° a +100° c. » »
Tavola dei valori dei pesi specifici dell'acqua da 0° a 100°, secondo il Despretz . . » 400
Modificazioni ai metodi indicati per la determinazione dei pesi specifici dei solidi . » »
Lista dei pesi specifici di alcuni solidi più comuni . . . . . » 401
Determinazione dei pesi specifici dei liquidi » »
Metodo della boccetta . . . . . » »
Metodo della bilancia idrostatica . . . » 403
Metodo degli areometri . . . . . » »
Spesi specifici di varii liquidi comparati con quello dell'acqua a 4° . . . . . » »
Determinazione della densità dei gas . . » 404
Metodo di Biot ed Arago . . . . . » »
Metodo di Regnault . . . . . » 405
Metodi di Bunsen . . . . . » 408
Tabella delle densità di parecchi gas, determinate col metodo di Bunsen . . . » 411
Tabella della densità dei gas, conforme a diversi esperimentatori . . . . . » »
Pesi specifici di alcuni gas condensati . » »
Determinazione della densità dei vapori . » 412
Metodo di Gay-Lussac . . . . . » »
Tavola della forza elastica del vapore del mercurio secondo il Regnault . . . . . » 413
Tavola contenente i valori di $\frac{1}{1+0,00367T}$ » »
Metodo di Watts . . . . . » 414
Metodo di Regnault . . . . . » 415
Metodo di Hoffmann . . . . . » »
Metodo di Dumas . . . . . » »
Tavola delle temperature simult. segnate » 416
Tavole contenenti valori dell' espressione $\frac{0,0012932}{760(1+0,00367T)}$ . . . . . » 417
Metodo di Sainte-Claire Deville e Troost. » 422
Altri metodi per la determinazione delle densità di vapore ad alta temperatura. Metodo di Regnault . . . . . » 423
Tavola delle densità di vapore di alcuni fra i più importanti corpi organici ed inorganici » 424
Variazione del peso specifico colla temperatura . . . . . » 425
Tavola di certi composti che soggiacciono ad una scissione di molecola a temperatura crescente . . . . . » 426
Tavola del massimo di densità dell'acqua liquida . . . . . » 427
Tavola del massimo di densità per certe acque saline e soluzioni acquose . . » 428
Variazione della densità nei mutamenti di stato . . . . . » »
Influenza della pressione sui pesi specifici » »
Pesi specifici dei miscugli . . . . . » 429
Relazione fra i pesi specifici e le altre proprietà dei corpi . . . . . » »
Denti (*chim. gen.*) . . . . . » 430
Analisi dei denti dell'uomo . . . . . » »
Analisi dei denti dell'uomo e di varii animali » 431
Azione dello zucchero sui denti . . . » 432

Digitized by Google

Denti (mastici pei) (*chim. tecn.*) . . . pag. 432
Mastici metallici e minerali . . . . » »
Mastici vegetali . . . . . » »
Denti fossili (*chim. gen.*) . . . . . » 433
Denti (smalto dei) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Denti (tartaro dei) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dentifricii (*igien. e profum.*) — **Nallino** . . » 434
Tartaro dei denti (sua analisi) . . . . » »
D'onde si forma il tartaro de' denti . . » »
Dentifricii solidi . . . . . » 435
Danni che arrecano certi dentifricii . . » »
Dentifricii molli . . . . . » »
Dentifricii liquidi . . . . . » »
Acqua di Chaussier contro la carie de' denti » 436
Balsamo del Commendatore . . . . » »
Acqua aromatica dentifricia . . . . » »
Depilatorii (*igien.*) — **Id.** . . . . . » »
Rusma dei Turchi . . . . . » »
Depilatorii di calce . . . . . » »
Depilatorii moderni (*chim. tecn.*) . . . . » 437
Depilatorio di Martius e Boettger . . . » »
Depilatorio di Boudet . . . . . » »
Depilatorio di Reveil . . . . . » »
Dermatina (*chim. min.*) — **Bombicci** . . » »
Descloizite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Desmina (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Desossalico (acido) (*chim. gen.*) — **Guareschi** » 438
Desossalati di potassio . . . . . » »
» di ammonio . . . . . » »
» di bario e di piombo . . . » »
» d'argento . . . . . » »
» di etile . . . . . » »
Nuove ricerche sull'acido desossalico di Brunner . . . . . » »
Destrina (*chim. gen.*) . . . . . » 439
Destrina triacetica . . . . . » »
Destrina animale (*chim. gen.*) . . . . . » 440
Destrina (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Fabbricazione del leicomo . . . . . » »
Amido torrefatto . . . . . » »
Fabbricazione della destrina . . . . . » 442
Destrina mista . . . . . » 443
Modo di dosare la destrina quando è in mescolanza collo zucchero . . . . . » 444
Esame delle varie qualità delle destrine commerciali . . . . . » »
Maniera per riconoscere una mescolanza di gomma e di destrina . . . . . » 446
Destrina (piro-) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Destrina insolubile (*chim. gen.*) . . . . » »
Deveylite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » 447
Diabete (*chim. patol.*) . . . . . » »
Processi per iscoprire il glucoso nelle urine diabetiche . . . . . » »
Determinazione quantitativa del glucoso nelle medesime . . . . . » 448
Processo di Capezzuoli per la scoperta del glucoso nelle urine diabetiche . . . » 449
Processo di Braun per lo stesso oggetto » »
Diaclasite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Diadochite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Diaforetici (*farm.*) . . . . . » »
Diagometro (*chim. tecn. e fis.*) . . . . . » 450
Diagometro di Rousseau . . . . . » »
Diagometro di Palmieri . . . . . » »
Modo di usar lo strumento . . . . . » 451
Conducibilità diverse degli olii per l'elettrico » 452
Regole pratiche per l'uso del diagometro . » 453
Diagometro per riconoscere i tessuti misti » 454
Dialisi (*chim. anal.*) — **Missaghi** . . . » »
Cristalloidi . . . . . pag. 454
Colloidi . . . . . » »
Dializzatore . . . . . » 455
Dialisi (applicazione alla tossicologia della) (*chim. tox.*) — **Missaghi** . . . . . » 456
Conclusioni circa all'uso della dialisi per la separazione dei veleni dalle materie organiche . . . . . » 457
Dialisi per la preparazione delle sostanze colloidi e delle cristalloidi (*ch. gen.*) — **Id.** . . » 458
Allumina solubile . . . . . » 459
Metallumina solubile . . . . . » »
Ossido di cromo solubile . . . . . » »
Albumina . . . . . » »
Caramele . . . . . » »
Sostanze cristalloidi, loro preparazione . » 460
Dialisi (applicazione industriale della) (*chim. tecn.*) » »
Depurazione dei melazzi, di Dubrunfaut. » »
Diallagio (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » 463
Diallogite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Dialosa (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dialurammico acido (acido uramilico) (*chim. gen.*) » 464
Dialurammide, Uramile (*chim. gen.*) . . . » »
Dialurico acido (*chim. gen.*) . . . . . » 465
Dialurati . . . . . » 466
Dialurati di potassa . . . . . » »
» di ammoniaca . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Diamante (*chim. gen.*) . . . . . » »
Diamante (*chim. min.*). V. *Carbonio.*
Diamanti falsi (*chim. tecn.*) . . . . . » 467
Diamilossalico acido (*chim. gen.*) — **Guareschi** » »
Diamilossalato di etile . . . . . » »
» di amile . . . . . » »
Acido amilidrossalico . . . . . » »
Amilidrossalato d'etile . . . . . » »
Acido etil-amilidrossalico . . . . . » 468
Etil-amilidrossalato etilico . . . . . » »
Dianico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Diasporo (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Diaspro (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 469
Diastasia (*chim. gen.*) . . . . . » »
Diastasia salivale . . . . . » 470
Maltina di Dubrunfaut . . . . . » »
Diastasia (uso nella digestione delle sostanze feculenti) (*chim. gen. ed igien.*) . . . . » »
Diastasia (usi nelle arti) (*chim. tecn.*) . . » 471
Diastatite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Diazoici composti (*chim. gen.*) — **Paternò** . » »
Diazoammidecomposti . . . . . » »
Diazoderivati, o diazoammidederivati degli idrocarburi . . . . . » 472
Costituzione dei diazocomposti . . . . » 474
Diazoderivati dei fenoli . . . . . » 475
Altri diazoderivati . . . . . » 476
Dicianico acido (*chim. gen.*) — **Guareschi** . » 477
Dicianati . . . . . »
Dicianato di ammoniaca . . . . . »
» di barita . . . . . »
» di argento . . . . . »
Dicianato di etile . . . . . » »
Dicroite (*chim. min.*). V. *Cordierite.*
Didimio (*chim. gen.*) . . . . . »
Separazione del didimio dal lantano . . » 478
Riduzione del cloruro di didimio a metallo » 479
Peso atomico del didimio . . . . . »
Didimio (combinazioni coi metalloidi) (*chim. gen.*) »
Cloruro di didimio . . . . . »
Ossicloruro . . . . . » 480

Digitized by Google

Cloruro didimico-mercurico . . . pag. 480
Fluoruro di didimio . . . . . » »
Fluosilicato » . . . . . » »
Solfuro » . . . . . » »
Ossisolfuro » . . . . . » »
Carburo » . . . . . » »
Didimio (combinazioni coll'ossigeno) (*chim. gen.*) » »
Protossido di didimio . . . . . » »
Idrato di protossido di didimio . . . » 481
Sovrossido di didimio . . . . . » »
Didimio (sali di) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Solfati di didimio . . . . . » »
Solfato neutro . . . . . » »
» basico . . . . . » »
» didimico-potassico . . . . . » 482
» didimico-sodico . . . . . » »
» didimico-ammonico . . . . . » »
Solfito di didimio . . . . . » »
Iposolfato » . . . . . » »
Seleniato » . . . . . » »
Nitrato » . . . . . » »
Bromato » . . . . . » »
Carbonato » . . . . . » »
Fosfato » . . . . . » 483
Arseniato » . . . . . » »
Borato » . . . . . » »
Ossalato » . . . . . » »
Didimio (reazioni e caratteri generali del) (*ch. gen.*) » »
Azione dei reagenti comuni . . . . » »
Azione della fiamma ferruminatoria . . » 484
Mezzo di scoprirlo collo spettroscopio . » »
Didimio (determinazione qualitativa e quantitativa del) (*chim. anal.*) . . . . . » »
Determinazione quantitativa per via di precipitazione . . . . . » 485
Determinazione quantitativa per mezzo dello spettroscopio . . . . . » »
Separazione del didimio dal cerio . . . » »
Separazione del didimio dagli alcali e dalle terre alcaline . . . . . » »
Separazione del didimio dalla glucina e dall'allumina . . . . . » 486
Separazione del didimio dagli altri ossidi metallici . . . . . » »
Didrimite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Dietossalico acido (*chim. gen.*) — **Guareschi** » »
Dietossalato di ammonio . . . . . » 487
» di argento . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» di zinco . . . . . » »
» di etile . . . . . » »
» di etile e di zincomonoetile . » 488
» di amile . . . . . » »
» di metile . . . . . » »
Difenile (*chim. gen.*) — **Paternò** . . . . » 489
Difenile bibromurato . . . . . » 490
Diclorodifenile . . . . . » »
Dinitrodifenile . . . . . » »
Isodinitrodifenile . . . . . » 491
Tetranitrodifenile . . . . . » »
Dibromodinitrodifenile . . . . . » »
Diammidedifenile o benzidina . . . . » »
Cloridrato di benzidina . . . . . » 492
Cloroplatinato » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Ossalato » . . . . . » »
Fosfato » . . . . . » »
Cloruro di mercurio e di benzidina . . » »
Dibromodiammidedifenile o dibromobenzidina » »
Dietildiammidedifenile . . . . . pag. 492
Tetrametildiammidedifenile . . . . » »
Ioduro di dimetiltetraetilammonio . . » »
Diazoderivati del diammidedifenile . . » 493
Nitrato di diazodifenile . . . . . » »
Cloroplatinato di diazobenzidina o diazodifenile . . . . . » »
Solfato . . . . . » »
Diazodifenilbenzidina . . . . . » »
Diazobenzidinimmide . . . . . » »
Alcole difenilico . . . . . » »
Cianodiammidedifenile o cianobenzidina . » »
Ammidenitrofenile . . . . . » »
Acido fenildisolforico . . . . . » 494
Fenildisolfato baritico . . . . . » »
» calcico . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Acido disolfodifenico . . . . . » »
Acido difenilmonosolforico . . . . . » »
Acido tetrasolfodifenilenico ed acido trisolfodifenilenico . . . . . » »
Difenilmetane (*chim. gen.*) — **Paternò** . . » 495
Difenina. V. *Diammide-azobenzide.*
Diffluane (*chim. gen.*) . . . . . » »
Diffusione (*chim. fis.*) — **Missaghi** . . . » »
Diffusione dei gas . . . . . » 496
Diffusione semplice . . . . . » »
Esperienze di Soret sulla diffusione dell'ozono . . . . . » 497
Diffusione dei gas attraverso i diaframmi » 499
Osservazioni di Priestley in proposito . » »
Osservazioni di Cailletet . . . . . » »
Esperienze di Sainte-Claire Deville e Troost » »
Traspirazione dei gas . . . . . » 500
Effusione dei gas . . . . . » »
Diffusiometro di Graham . . . . . » »
Diffusiometro barometrico dello stesso . » 501
Azione dei diaframmi diversi . . . . » »
Atmolizzatore . . . . . » 502
Diversa forza diffusiva dei gas . . . » »
Diffusione dei liquidi . . . . . » 503
Diffusione semplice dei medesimi . . . » »
Tavola della diffusibilità di parecchie soluzioni . . . . . » »
Diffusione di miscugli in proporzioni equivalenti di cloruro sodico e solfato potassico, cloruro potassico e solfato sodico . . » 504
Azione decomponente della diffusione per certi sali . . . . . » »
Conclusioni delle esperienze riferite . . » 505
Diffusione attraverso i diaframmi . . . » »
Digestione (*chim. fisiol.*) — **M. Schiff** . . » »
Fermenti digestivi . . . . . » 506
Digestione artificiale . . . . . » »
Azione digerente della saliva . . . . » »
» » del succo gastrico . . » 507
Digestione intestinale . . . . . » 509
Neutralizzazione del succo gastrico . . » »
Digestione intestinale dei corpi albuminoidi » 510
Materie feculenti nella digestione intestinale » 511
Intervento della milza nella stessa . . » »
Materie grasse nella medesima digestione » 512
Importanza della bile nella digestione intestinale . . . . . » »
Digestione (*farm.*) . . . . . » 513
Digitale (*chim. gen.*) . . . . . » 514
Digitale (*farm.*) — **Nallino** . . . . . » 515
Estratto acquoso di digitale . . . . » »
Estratto alcolico . . . . . » »

Digitized by Google

Tintura alcolica . . . . . *pag.* 515
Sciroppo . . . . . » »
Digitale (falsificazioni della) (*farm.*) . . . . » »
Digitaleina (*chim. gen.*) . . . . . » 516
Digitalico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Digitalati . . . . . » »
Acido digitalico di Kossman . . . . . » »
Digitalina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Digitalina di Homolle e Quevenne . . . » 517
Digitalina di Nativelle . . . . . » »
Digitalina insolubile . . . . . » »
Digitalina amorfa . . . . . » 518
Digitalina cristallizzata . . . . . » »
Digitalina di Germania . . . . . » »
Paradigitalina . . . . . » 519
Digitaleretina . . . . . » »
Caratteri diversi delle diverse digitaline commerciali . . . . . » »
Digitalina (*farm.*) . . . . . » »
Granuli di digitalina . . . . . » 520
Tintura alcolica . . . . . » »
Sciloppo . . . . . » »
Digitalina e digitale (*chim. tox.*) . . . . » »
Reazioni della digitalina indicate da Otto » »
Reazioni della digitalina di Homolle e Quevenne . . . . . » 521
Reazione di Lefort . . . . . » »
Reazione di Grandeau . . . . . » »
Modo di operare consigliato da Tardieu e Roussin per la ricerca della digitalina » 522
Esperienze fisiologiche . . . . . » »
Digitalino (*chim. gen.*) . . . . . » 524
Digitaliretina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Digitalosmina (*chim gen.*) . . . . . » »
Digitaloso (*chim. gen.*) . . . . . » »
Digitasolina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Digitoleico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Diglicoetilenico acido (*chim. gen.*) — **Guareschi** » »
Diglicoletilenato di calcio . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» acido di potassio . . . . » »
Acido isodiglicoletilenico od acido lattonico » »
Isodiglicoletilenato di ammonio . . . . » 525
» di cadmio . . . . . » »
» di calcio . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Diglicolammico acido (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Diglicolammato di bario . . . . . » 526
Diglicolammidico acido (*ch. gen.*) — **Id.** . . . » »
Diglicolammidato di ammonio . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di zinco . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Acido tiodiglicolammidico . . . . . » »
Tiodiglicolammidato di bario . . . . . » 527
» di calcio . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Acido nitrosodiglicolammidico . . . . . » »
Nitrosodiglicolammidato di calcio . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Acido etildiglicolammidico . . . . . » »
Etildiglicolammidato di rame . . . . . » »
» di etile . . . . . » »
Diglicolico acido (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » »
Diglicolato monoammonico . . . . . » 528
» acido di potassio . . . . . » »
» » di sodio . . . . . » »
» » di magnesio . . . . . » »
Diglicolato acido di calcio . . . . . *pag.* 529
» » di bario . . . . . » »
» » di zinco . . . . . » »
» » di piombo . . . . . » »
» » d'argento . . . . . » »
» » di rame . . . . . » »
» » di etile . . . . . » »
Acido tiodiglicolico . . . . . » »
Tiodiglicolato di potassio . . . . . » »
» di ammonio . . . . . » 530
» di bario . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Tiodiglicolato di zinco . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» di etile . . . . . » »
Diglicoldiammide . . . . . » »
Tiodiglicolammide . . . . . » »
Diglicolimmide . . . . . » »
Tiodiglicolimmide . . . . . » »
Diisopropile (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dika-bread (*chim gen.*) . . . . . » »
Dilatabilità (*chim.* e *fis.*) . . . . . » 531
Dilatazione dei metalli e delle loro leghe (*chim.* e *fis. tecn.*) . . . . . » »
Dilatazioni medie dei metalli puri . . » 532
Influenza della condizione molecolare sulla dilatabilità dei metalli . . . . . » »
Dilatazioni e contrazioni delle leghe di stagno e di rame . . . . . » 533
Dilatazioni e contrazioni delle leghe di zinco e rame . . . . . » 534
Dilatazioni e contrazioni delle leghe di zinco e stagno . . . . . » »
Dilatazioni e contrazioni delle leghe di piombo ed antimonio . . . . . » 535
Dilatometro (*chim.* e *fis.*) . . . . . » »
Dilatometro alcolometrico (*chim. tecn.*) . . » »
Diliturico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Diliturato di potassa monobasico . . . » »
» » bibasico . . . . » »
» » monosodico . . . » »
» » monammonico . . » »
» di barita . . . . . » »
» di calce . . . . . » 536
» ferroso . . . . . » »
» ferrico . . . . . » »
» di argento monobasico . . . » »
» » tribasico . . . . » »
Dilluite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Diluzione (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dimetilbenzina o xilolo (*ch. gen.*) — **Guareschi** » »
Ortodimetilbenzina . . . . . » 537
Metadimetilbenzina . . . . . » 538
Mononitrometaxilene . . . . . » »
Dinitrometaxilene . . . . . » »
Trinitrometaxilene . . . . . » »
Ammidometaxilene o xilidina . . . . . » »
Nitrato di xilidina . . . . . » »
Ossalato di xililossammide . . . . . » »
Rosso di xilidina . . . . . » »
Xililuretana . . . . . » »
Acetoxilide . . . . . » 539
Acetoxilide bromata . . . . . » »
Xilidina monobromata . . . . . » »
Xilidina bibromurata . . . . . » »
Xililurea . . . . . » »
Dixililurea . . . . . » »
Dixililguanidina . . . . . » »
Dimetilxilidina . . . . . » »

Digitized by Google

Ioduro di xililtrimetilammonio . . pag. 539
Ammidonitrometaxilene . . . . . » »
Diazonitrometaxilene . . . . . » »
Dinitroammidometaxilene . . . . . » »
Diammidometaxilene . . . . . » 540
Monobromoxilendiammina . . . . . » »
Nitrodiammidometaxilene . . . . . » »
Monobromometaxilene . . . . . » »
Dibromometaxilene . . . . . » »
Tetrabromometaxilene . . . . . » »
Paradimetilbenzina . . . . . » »
Dinitroparaxilene . . . . . » »
Trinitroparaxilene . . . . . » »
Nitroammidoparaxilene . . . . . » 541
Derivati clorurati del paraxilene . . . » »
Monobromoparaxilene . . . . . » »
Etilparaxilene . . . . . » »
Dibromoparaxilene . . . . . » »
Nitrodibromoparaxilene . . . . . » »
Acido diclorotolnico . . . . . » »
Bromuro di tollilene . . . . . » »
Glicole tollilenico . . . . . » »
Acido paraxilensolforico . . . . . » »
Etilbenzina . . . . . » »
Cloruro etilfenilico . . . . . » 542
Etilbenzina monobromata . . . . . » »
Acido paraetilbenzoico . . . . . » »
Bromuro di etilbenzina . . . . . » »
Etere stirolilletilico . . . . . » »
Etere stirolilioidrico . . . . . » »
Alcole etilfenilico . . . . . » »
Mononitroetilbenzina . . . . . » 543
Ortonitroetilbenzina . . . . . » »
Paranitroetilbenzina . . . . . » »
Dinitroetilbenzina . . . . . » »
Trinitroetilbenzina . . . . . » »
α ammidetilbenzina . . . . . » »
α acetoxilide . . . . . » »
β ammidetilbenzina . . . . . » »
β acetoxilide . . . . . » »
Diammidonitroetilbenzina . . . . . » »
Acido etilbenzolsolforico . . . . . » 544
Xilene del carbon fossile . . . . . » »
Acido metatoluico . . . . . » 545
Xilene monoclorurato . . . . . » »
Cloruro di xilenile . . . . . » »
Cianuro di xilenile . . . . . » »
Xilene diclorurato . . . . . » »
Xilene triclorurato . . . . . » »
Derivati bromurati del xilene . . . . . » »
Mononitroxilene . . . . . » »
Dinitroxilene . . . . . » »
Ammidoderivati del xilene . . . . . » »
Azoxilene . . . . . » »
Idrazoxilene . . . . . » »
Acido xilensolforico . . . . . » 546
Xilensolfato di potassio . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di calcio . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
Para e metaxilenolo . . . . . » »
Acido xilenesolforoso . . . . . » »
Xilenesolfito di bario . . . . . » »
» di calcio . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di etile . . . . . » »
Cloruro xilenesolforoso . . . . . » »
Acido nitroxilenesolforico . . . . . » »
Acido ammidoxilensolforico . . . pag. 546
Acido tolurico . . . . . » »
Amilxilene . . . . . » 547
Dimetildietilformene (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dimetilossalico acido (*ch. gen.*) — **Guareschi** » »
Dimetossalato etilico . . . . . » »
» di metile . . . . . » »
Dimorfina (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Dimorfismo. Vedi *Cristallizzazione.*
Dinamite (*chim. tecn.*) — **Parone** . . . . » 548
Applicazioni della dinamite . . . . . » 549
Dinite (*chim. gen.*) . . . . . » 551
Dioptasia (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Dioscorea (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dioscorea alata . . . . . » »
Dioscorea bulbifera . . . . . » »
Dioscorea batatas od igname della Cina . » »
Dioscorea sativa . . . . . » »
Diosma crenata (*chim. gen.*) . . . . . » 552
Essenza della diosma crenata . . . . . » »
Diosmina . . . . . » »
Diosma crenata (*farm.*) . . . . . » »
Diossindolo od acido idrindico (*chim. gen.*) — **Guareschi** . . . . . » »
Idrindato di sodio . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» d'argento . . . . . » »
Diossindolo monobromurato . . . . . » 553
Bibromurato . . . . . » »
Nitrodiossindolo . . . . . » »
Nitrodiossindolo ammoniacale . . . . . » »
» baritico . . . . . » »
» monobromurato . . . . » »
Azodiossindolo . . . . . » »
Azodiossindolo argentico . . . . . » »
Costituzione chimica del diossindolo . . » »
Diperidina (*chim. gen.*) . . . . . » 554
Cloridrato di diperidina . . . . . » 555
Solfato » . . . . . » »
Nitrato » . . . . . » »
Cloroplatinato » . . . . . » »
Dibromodiperidina . . . . . » »
Dietildiperidina . . . . . » »
Paradiperidina . . . . . » »
Dipiro (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . . » »
Dippel (olio animale del) (*chim. e farm.*) . » »
Dipterocarpus incanus (*chim. gen., tecnol. e farm.*) . . . . . » 556
Acido guriunico . . . . . » »
Guriunato di potassa . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Disacrile, disacrone (*chim. gen.*) . . . . . » »
Resina di disacrile . . . . . » »
Discrasite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Disidratazione (*chim. gen.*) . . . . . » 557
Disinfezione, disinfettanti (*chim. igien.*) . . » »
Sostanze correttive . . . . . » »
Sostanze defetoranti . . . . . » »
Sostanze disinfettanti . . . . . » 558
Classificazione dei disinfettanti di Hoffmann » »
Disinfettanti di combinazione . . . . . » 559
Disinfettante di Burnett . . . . . » »
Disinfettante di Lenaudé . . . . . » »
Disinfettante di Ledoyen . . . . . » »
Disinfettanti antisettici . . . . . » »
Disinfettanti ossidanti . . . . . » 560

Digitized by Google

Disinfettanti ossidanti porosi . . . *pag.* 560
Filtri porosi per l'aria . . . . . » »
Disinfettanti ossidanti volatili . . . . » 561
Sali solubili ossidanti che agiscono come disinfettanti . . . . . » »
Preparazione economica dei permanganati per disinfezione . . . . . » 562
Classificazione dei disinfettanti, secondo Harris . . . . . » »
Classificazione dei disinfettanti, secondo il Richardson ed il Barker . . . . . » 563
Esperienze del Barker sulla efficacia dei diversi disinfettanti sulle materie solide e liquide . . . . . » »
Esperienze dello stesso per la purgazione dell'aria . . . . . » 564
Osservazioni sui disinfettanti fatte da Borsarelli, da Fasoli e Guerri, e da Polli . » 565
Esperienze di Borsarelli sui defetoranti . » »
» di Fasoli e Guerri sugli antisettici » »
» di Polli sull'aria viziata dalle esalazioni animali. . . . . » »
Sull'aria viziata e sulle materie infeziose che contiene tanto nei casi comuni dei luoghi male ventilati, e dove albergano infermi, quanto nei casi di mali epidemici e contagiosi . . . . . » 566
Esperienze di Lemaire sull'aria dei dormitoi di persone sane . . . . . » »
Esperienze di Polli sull'aria del teatro della Scala . . . . . » »
Esperienze di Tyndall per dimostrare la esistenza delle sostanze organiche nell'aria » 567
Esperienze di Gratiolet e Lemaire sull'aria delle paludi di Tremblevif . . . . » »
Esperienze di Salisbury sui miasmi contenuti nella malaria delle vicinanze di Lancaster nell'Ohio . . . . . » »
Esperienze di Kuchenmeister sui miasmi che esalano dai vaiuolosi . . . . . » »
Esperienze di Pouchet sull'aria espirata dai bambini ammalati di tosse asinina . . » 568
Esperienze di Cohn per dimostrare la volatilità dei bacterii contenuti nelle acque . » »
Esperienze di Bechi sull'aria delle maremme toscane . . . . . » »
Esperienze del prof. Balestra sull'aria delle paludi Pontine. . . . . » 569
Esperienze di Antonio Selmi sull'aria dei dintorni di Mantova . . . . . » »
Quali sono i mezzi più acconci per la disinfezione, proposti e praticati a norma dei moderni suggerimenti della scienza . . » 570
Considerazioni di Faye esposte all'Accademia delle scienze di Parigi, ed osservazioni in proposito di Chevreul e Dumas . . » 571
Disinfezione dell'aria libera . . . . . » »
Essenze come disinfettanti, ed esperienze in proposito del Mantegazza . . . . . » »
Mezzi meccanici per la purgazione dell'aria confinata . . . . . » 572
Mezzi fisici: il calore ed i feltri di carbone e ovatta . . . . . » »
Mezzi chimici: soluzioni ossidanti . . » »
Gas e vapori disinfettanti . . . . . » 573
Cloro . . . . . » »
Acido solforoso . . . . . » »
Acido iponitrico . . . . . » »
Ozono . . . . . » »
Depurazione delle acque . . . . . » 574
Metodo di Scherer . . . . . *pag.* 574
Metodo di Liebreich, Schür e Wichelhaus » »
Composizione di Süvern . . . . . » »
Diligenze per le acque in tempi d'infezione » »
Se il lungo corso delle acque con materie organiche le depuri . . . . . » »
Esperienze di Franckland in proposito . » »
Acque di spurgo rese innocue col mezzo della irrigazione . . . . . » 577
Cloache e modo di depurarle . . . . » »
Argilla solforica per la depurazione delle cloache . . . . . » »
Spedali, camere di ammalati, luoghi chiusi per assedio, cimiteri estemporanei, infermerie in tempo di guerra . . . . » »
Disinfezione delle camere, abiti, biancherie, feci, ecc., e cadaveri . . . . . » 578
Disinfezione delle sale degli ospedali . . » »
Disinfezione dei cimiteri in tempi di guerra » 579
Disinfezione degli spedali in tempi di malattie epidemiche e contagiose . . . . . » »
Disinfezione nei tempi di colera . . . » 580
Disinfezione della biancheria, fodere, materassi, pannilini, ecc. . . . . » »
Disinfezione dei catini, vasi da notte, ecc. » »
Disinfezione dei pozzi neri, latrine, pisciatoi » »
Disinfezione delle sale anatomiche, stanze mortuarie, stanze in cui si tiene la biancheria sporca, ecc. . . . . » »
Risanamento delle sale pei chirurghi . . » »
Disinfezione dei cadaveri . . . . . » »
Disinfezione delle sepolture . . . . » »
Mezzi usati in America per la disinfezione nei tempi di colera . . . . . » »
Altre maniere di disinfezione con sostanze sosolide, vaporose, ecc. . . . . » 581
Magistero di bismuto come disinfettante » »
Vapori empireumatici del caffè e vapori dei melazzi di zucchero allo stesso scopo . » »
Estratto di campeggio per le piaghe purulenti » »
Iodoformio e suo potere antisettico . . » »
Disodile (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » 582
Dispolina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dissilile o dixilile (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dissociazione (*chim. gen.*) — **Sestini** . . . » »
Primi fenomeni osservati relativi alla dissociazione . . . . . » »
Efflorescenza prodotta da dissociazione . » 583
Dissociazione dei cloruri metallico-ammoniacali . . . . . » 584
Dissociazione dell'acido iodidrico . . . » 585
Dissociazione del carbonato di calcio . . » »
Dissociazione dell'acqua . . . . . » 586
Dissociazione dell'anidride carbonica . . » 589
Dissociazione dell'ossido di carbonio . . » »
Dissociazione dell'anidride solforosa . . » 590
Dissociazione dell'acido cloridrico . . » »
Distillazione (*chim. gen.*) . . . . . » 591
Distillazione semplice nelle storte . . . » 592
Avvertenze generali per la distillazione nelle storte . . . . . » 594
Distillazione semplice in alambicco . . » 595
Alambicco per laboratorii, modificato dal prof. Piazza . . . . . » 596
Distillazione a riflusso . . . . . » 598
Distillazione con intermezzo attivo . . » »
Distillazione frazionata . . . . . » 599
Apparecchio di Wurtz per la distillazione frazionata . . . . . » 600
Distillazione in una data atmosfera . . » 601

Digitized by Google

Distill. in atmosfera rarefatta o nel vuoto *pag.* 602
Apparecchio per la distillazione nel vuoto » 603
Distillazione secca . . . . . » »
Distillazione bianca . . . . . » »
Distillazione bianca dei corpi azotati . . » 605
Distillazione nera o con residuo carbonoso » »
Composizione dei prodotti ottenuti per distillazione carbonosa . . . . . » 606
Classificazione dei prodotti della distillazione carbonosa . . . . . » 607
Distillazione col vapore . . . . . » 608
Ditolile (*chim. gen.*) — **Guareschi** . . . » »
Paraditolile . . . . . » »
Benzitolile . . . . . » 609
Acido benzoilbenzoico . . . . . » »
Benzoilbenzoato di barita . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Acido benzidrilbenzoico . . . . . » 610
Benzidrilbenzoato di barita . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Acido benzilbenzoico . . . . . » »
Benzilbenzoato di calcio . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Diuretici (*farm.*) . . . . . » »
Dividivi (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Divisione (*farm.*) . . . . . » »
Docimastica (*chim. anal.*) — **Parone** . . » »
Doeglico acido (*chim. gen.*) . . . . . » 611
Doeglato di doeglile . . . . . » »
Etere doeglico . . . . . » »
Olio di doegling . . . . . » »
Dolium galea (umore salivale del) (*chim. gen.*) » 612
Dolomia artificiale (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dolomite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Domeykite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 613
Dopplerite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Dosi dei medicamenti (*farm.*) . . . . . » »
Tavola delle dosi pei maschi, di Gaubius » 614
Altra tavola, di Hufeland . . . . . » »
Considerazioni nel regolare le dosi, conforme alle varie condizioni dell'età, sesso, costituzione fisica, abitudini, ecc. . . . » 615
Tavola delle dosi massime dei medicamenti più attivi, conforme alle conclusioni del Collegio medico di Prussia . . . . . » »
Dracilici composti (*chim. gen.*) . . . . . » 616
Dracuntium fœtidum (*chim. gen.*) . . . . . » »
Drago (sangue di) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Sangue di drago delle Molucche o delle Indie, o sangue di drago usitato . . . . . »
Sangue di drago in cilindretti . . . . . » 617
» in olive . . . . . » »
» in pani . . . . . » »
» in focaccie . . . . . » »
» falso . . . . . » »
» delle Antille o di America » »
» delle Canarie . . . . » »
Proprietà generali del sangue di drago . » »
Resina amorfa del sangue di drago o draconide » »
Dracina, dracenina e draconina . . . . » »
Dracile e draconile . . . . . » 618
Drago (sangue di) (*farm.*) . . . . . » »
Drastici (*farm.*) . . . . . » »
Dreelite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Drosera rotundifolia o rosella (*farm.*) . . . » »
Druparina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Druposa (*chim. gen.*) . . . . . » »
Drymis Winterii (*chim. gen.*) . . . . . *pag.* 618
Dryobalanops canfora (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dufrenite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » 619
Dufrenoysite (*chim. min.*) — **Detto** . . . » »
Dulcamara (*farm.*) . . . . . » »
Dulcamarina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dulcina o dulcosa (*chim. gen.*). Vedi *Dulcite.*
Dulcisolforico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dulcisolfato di barita . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
Dulcitana (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dulcitanidi (*chim. gen.*) . . . . . » 620
Dulcitana diacetica . . . . . » »
» tetracetica . . . . . » »
» pentacetica . . . . . » »
Butirrodulcitana o dulcite butirrica . . » »
Benzodulcitana o dulcite benzoica . . . » »
Stearodulcitana neutra o dulcite stearica » »
Distearodulcitana o dulcite distearica . » »
Dulcitartarico acido (*chim. gen.*) . . . . . » 621
Dulcitartarato di calce . . . . . » »
Dulcite o dulcosa (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dulcite baritica . . . . . » 622
Acido dulcososolforico . . . . . » »
Dulcite esanitrica . . . . . » »
» tetranitrica . . . . . » »
» cloridrica . . . . . » »
» bromidrica . . . . . » »
» iodidrica . . . . . » 623
» diacetica . . . . . » »
» pentacetica . . . . . » »
» pentaceticamonocloridrica . . » »
» esacetica . . . . . » »
Paragone delle proprietà fra la dulcosa e dulcite del Madagascar e quella estratta dal *melampyrum nemorosum* e melampirite » »
Dulcite artificiale (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dulcite (composti metallici della) (*chim. gen.*) » 624
Dulcitato di potassa o dulcite potassica . » »
» di soda o dulcite sodica . . . » »
» di ammoniaca o dulcite ammonica » »
» di barita o dulcite baritica . . » »
» di calce o dulcite calcica . . » »
» di rame o dulcite rameica . . » »
Dulcite (iso-) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dulcite nitrica (*chim. gen.*). Vedi *Dulcite.*
Dulcosa. Vedi *Dulcite.*
Dumasina (*chim. gen.*) . . . . . » 625
Dumerilla (*chim. gen.*) . . . . . » »
Durilico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Durolo (tetrametilbenzina) (*ch. gen.*) — **Guareschi** »
Ebollizione (*chim. gen.* e *fis.*) . . . . . » 626
Condizioni per cui succeda l'ebollizione . » »
Quando l'ebollizione proceda regolare . » 627
Corpi che non bollono che sotto forte pressione . . . . . » »
Corpi che non bollono che per iscomposizione » »
Influenza della materia e levigatezza dei recipienti sull'ebollizione . . . . . » »
Le materie rugose, acuminate ecc. affrettano l'ebollizione . . . . . » 628
Ebollizione dei liquidi sotto certe condizioni estrinseche; esperienze di Dufour . . . » »
Opinioni di Dufour sul fatto dell'ebollizione » 629
Quadro dei punti di ebollizione tra i corpi che bollono ad un grado minimo, e quelli che bollono ad un massimo grado di temperatura . . . . . » 630
Come proceda diverso il punto d'ebollizione tra i corpi elementari della stessa fami-

Digitized by Google

glia, in relazione colla loro attività combinativa . . . . . *pag.* 631
Relazioni numeriche fra i punti di bollitura dei varii composti organici . . . . . » »
Osservazioni di Kopp, di Gerhardt, di Grimaux e di altri sulle differenze tra i punti di bollitura dei corpi omologhi . . . . » »
Punti di ebollizione degli alcoli $C^nH^{2n+2}O$. » 632
Punti di ebollizione degli acidi $C^nH^{2n}O^2$. » »
Punti di ebollizione degli eteri composti $C^nH^{2n}O^2$ . . . . . » 633
Abbassamenti nei punti di ebollizione, prodotti dalle sostituzioni dei radicali . . » »
Ebollizione dei liquidi misti . . . . . » »
Ebollizione dei liquidi non miscibili per soluzione . . . . . » »
Ebollizione dei liquidi miscibili . . . . » 634
Apparecchio di Alluard per l'ebollizione dei liquidi misti . . . . . » »
Modo di determinare il punto di bollitura dei liquidi . . . . . » 636
Tavola delle correzioni del punto di ebollizione, secondo Kopp . . . . . » 637
Ebollizione delle soluzioni saline e specchietto relativo . . . . . » 638
Controversia sui gradi di temperatura del vapore uscente dalle soluzioni saline che bollono ad un grado superiore a 100° . » »
Osservazione di Spencer sul grado di temperatura superiore a 100° che prendono le soluzioni saline scaldate col semplice vapore di acqua a 100° . . . . . » »
Come ottenere l'ebollizione regolare . . » »
Edelforsite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » 639
Edelite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Edenite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Edera (*chim. gen.*) . . . . . » »
Edera terrestre (*chim. agron.*) — **Belmi Ant.** » »
Ederico acido (*chim. gen.*) . . . . . » 640
Ederina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Edifane (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Edingtonite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Effervescenza (*chim. gen.*) . . . . . » »
Efflorescenza (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ehrembergite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . » 641
Ekebergite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Ekmannite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 642
Elaerina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Elaidico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Elaidati . . . . . » »
Elaidato di ammoniaca . . . . . » »
» di potassa . . . . . » »
» di soda . . . . . » »
» di piombo . . . . . » 643
» di argento . . . . . » »
» di metile . . . . . » »
» di etile . . . . . » »
Elaidina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Elaiometro (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Precauzioni nell'uso dell'elaiometro . . » 644
Quadro delle quantità di olii estratte col mezzo dell'elaiometro dai semi diversi » 645
Elaiopacometro (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Elasmose (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 646
Elastico tessuto, elastina (*chim. gen.*) . . » »
Elaterina (*chim. gen.*) . . . . . » 647
Elaterite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Elefante (grasso di) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Elefante (urina di) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Elementari corpi (*chim. gen.*) . . . . . » »
Se i corpi elementari siano riducibili in un elemento primitivo ed unico . . *pag.* 648
Metalli e metalloidi . . . . . » »
Corpi elementari isomorfi . . . . . » »
Elemi (*chim. gen.*) . . . . . » 649
Resine che si estraggono dall'elemi . . » »
Olio volatile . . . . . » »
Elemi (essenza di) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cloridrati di essenza di elemi . . . . . » »
Elenene (*chim. gen.*) . . . . . » »
Elenina (*chim. gen.*) . . . . . » 650
Cloroelenina . . . . . » »
Eleoceroliti (*farm.*) . . . . . » »
Eleocerolito semplice od unguento di olio e cera . . . . . » 651
Pomata per le screpolature dei labbri: unguento rosato . . . . . » »
Pomata di Gallieno . . . . . » »
Eleocommo (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Maniere diverse di preparare questa gomma elastica artificiale . . . . . » »
Eleolite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » 652
Eleoliti (*farm.*) . . . . . » »
Eleometro (*chim. tecn.*) . . . . . » 653
Uso dell'eleometro per riconoscere la purezza dell'olio di olivo . . . . . » »
Uso per riconoscere la purezza dell'olio di mandorle . . . . . » 654
Eleosaccaro (*farm.*) . . . . . » »
Eleosaccaro di cedro . . . . . » »
Elettrica pila (*chim. e fis.*). Vedi *Pila elettrica.*
Elettricità (*chim. e fis.*). Vedi *Fenomeni elettrici, Argentatura e doratura, Galvanoplastica, Galvanotipia, Elettrolisi, Pila elettrica, Elettrocromia, Elettro-metallurgia*, ecc.
Elettro (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Elettrocromia (*chim. gen. e fis.*) . . . . . » »
Lavori elettrocromici del Nobili . . . » »
Elettrocromia col mezzo del perossido di piombo . . . . . » 655
Processo e modo di operare . . . . . » »
Modo di rendere inalterabili i colori elettrocromici ottenuti col perossido di piombo » »
Posatura di perossidi metallici in istrato di colore dai protossidi disciolti . . . » 657
Protossido di piombo . . . . . » »
Protossido di ferro . . . . . » »
Elettrolisi (*chim. gen. e fis.*) — **Paternò** . » »
Prime operazioni sulla decomposizione elettrolitica . . . . . » »
Elettrolisi dei sali aloidi e degli idracidi . » 659
Elettrolisi dei sali aloidi di litio . . . » »
» » di sodio . . . » »
» » di potassio . . » 660
» » di bario . . . » »
» » di calcio . . . » 661
» » di stronzio . . » »
» » di magnesio . . » »
» » di allumiuio . . » 662
» » di cromo . . . » »
» » di manganese . » »
» » di piombo . . » 663
» » di stagno . . . » »
» » di argento . . » »
» » di ferro . . . » »
» » di rame . . . » »
» » d'oro . . . . » »
» » di cerio . . . » »
» del cianuro potassico . . . » »
» del cloruro ammonico . . . » »

Digitized by Google

Elettrolisi dell'acido cloridrico . . pag. 663
» dell'acido bromidrico . . . » »
» dell'acido iodidrico . . . » »
» dell'acido fluoridrico . . . » »
» dell'acido cianidrico . . . » »
» degli ossidi, degli idrati, dei solfuri e dei solfidrati . . . » 664
» dell'acqua . . . . . » »
» dell'acqua ossigenata . . . » 665
» degli ossidi e idrati alcalini e terralcalini . . . . . » »
» dell'ossido di piombo fuso. . » »
» » di antimonio fuso . » »
» » di zinco fuso. . . » »
» dell'ossido di bismuto fuso . » 666
» dei solfuri alcalini . . . . » »
» del solfuro di antimonio . . » »
» » di arsenico . . » »
» dei solfuri di mercurio e d'argento » »
» » di piombo e di ferro » »
» del solfuro di rame . . . » »
» » di ammonio . . » »
» degli ossiacidi e dei loro sali. » »
» dell'acido solforico . . . . » »
» » nitrico . . . . » 667
» » clorico . . . . » »
» » arsenico . . . . » »
» » arsenioso . . . » »
» » molibdico . . . » »
» » vanadico . . . . » »
» » cromico . . . . » »
» » borico . . . . » »
» » silicico o silice . . » »
» dei sali alcalini ed alcalino-terrosi » 668
» del solfato acido di potassa . » »
» del nitrato di potassa . . . » »
» dell'arseniato di potassa . . » »
» dell'allume . . . . . » »
» dei sali sodici . . . . . » »
» del solfato di soda . . . . » »
» del solfato ammonico . . . » »
» del cianuro ammonico . . . » »
» del fosfato e del borato ammonico » »
» del nitrato ammonico . . . » »
» del solfato di magnesia . . » »
» dei solfati di barita e di stronziana » »
» del nitrato di barita . . . » »
» del clorato di potassa fuso . » »
» del cromato acido di potassa fuso » »
» del solfato di soda fuso . . » »
» del borace fuso . . . . . » »
» del nitrato ammonico fuso . » »
» dei sali potassici e sodici fusi in generale . . . . . » »
» dei sali metallici . . . . » »
» del nitrato di piombo . . . » »
» dei sali manganosi . . . » »
» degli ossidi di bismuto in soluzione alcalina . . . . . » 670
» dei sali di cobalto . . . . » »
» dei sali di niccolo . . . . » »
» dei sali metallici fusi . . . » »
» degli acidi organici e dei loro sali » »
» dell'acido formico . . . . » 671
» dell'acido acetico . . . . » 672
» di un miscuglio degli acidi acetico e formico . . . . . » 673
» dell'acido valerico . . . . » »
» » caproico . . . . » »
» » enantilico . . . » »
Elettrolisi di un miscuglio di acido enantilico ed acetico . . . . pag. 673
» di un miscuglio di acido enantilico e valerico . . . . . » »
» dell'acido caprilico . . . . » 674
» » benzoico . . . . » »
» » tiobenzoico . . . » »
» » lattico . . . . » »
» » ossalico . . . . » »
» » succinico . . . » 675
» » fumarico . . . . » 676
» » maleico . . . . » »
» » bromomaleico . . » »
» » itaconico . . . . » »
» » tartrico . . . . » 677
» » malico . . . . » »
» » aconitico . . . . » 678
» del palmitato sodico . . . » »
» del cinnamato sodico . . . » »
» del canforato potassico . . » »
» dei nitrofenato potassico . . » »
» del triclorofenato potassico . » »
» del solfocianato potassico . . » »
» degli alcaloidi . . . . . » »
» della benzina . . . . . » »
» della brucina . . . . . » »
» della stricnina . . . . . » »
» della codeina . . . . . » 679
» della chinina . . . . . » »
Azione della corrente elettrica sopra diversi altri composti organici . . . . . » »
Elettrolisi dell'alcole assoluto . . . . » »
» dell'alcole amilico . . . . » »
» dell'acetone . . . . . » »
» dell'essenza di trementina . » »
» dell'etere. . . . . » »
» di amido in soluzione acquosa » 680
» della gomma arabica . . . » »
» della destrina . . . . . » »
» del collodio . . . . . » »
Fenomeni generali e leggi dell'elettrolisi . » »
Elettro-metallurgia (*chim. tecn.*) — **Parone**. » 681
Elettricità applicata alla preparazione meccanica dei minerali . . . . . » »
Preparazione elettro-meccanica dei minerali nell'opifizio montanistico di Traversella » 682
Prima elettro-cernitrice usata in detto opifizio . . . . . » »
Macchina elettro-cernitrice ideata e costrutta dal sig. C. Tocco . . . . . » 683
Descrizione dell'opifizio di Traversella . » 684
Preparazione del minerale . . . . . » »
Processo di elettro-cernita del Chenot per la fabbricazione del ferro e dell'acciaio . » 685
Macchina a magneti per la separazione della limatura di ferro da quella di rame, ottone, ecc. . . . . » 686
L'elettricità applicata alla riduzione dei composti metallici . . . . . » »
Metodo elettro-chimico di Bunsen . . » »
Estrazione elettro-chimica del potassio . » »
» » del magnesio . » 687
» » dell'alluminio . » »
» » del manganese » »
Processo elettro-metallurgico per l'estrazione dell'argento, piombo e rame . . . » »
Trattamento elettro-chimico dei minerali di argento . . . . . » 688
Affinamento del deposito elettro-chimico dell'argento . . . . . » 689

Digitized by Google

Trattamento elettro-chimico dei minerali di rame propriamente detti . . . . pag. 690
Elettuarii (*farm.*) . . . . . » 691
Regole per la loro preparazione . . . » »
Elhuyarite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . » 692
Eliantico acido (*chim. gen.*) . . . . . » 693
Elianto annuo o girasole (*chim. gen.*) . . . » »
Eliasite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Elicina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cloroelicina . . . . . » 694
Bromoelicina . . . . . » »
Benzoile-elicina . . . . . » »
Tetrabenzoelicina . . . . . » »
Tetracetile-elicina . . . . . » »
Tetraceto-elicinanilide . . . . . » »
Tetraceto-elicinanilotoluide . . . . . » »
Costituzione dell'elicina . . . . . » 695
Elico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Elicoidina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eliocromia (*chim. gen. e fis.*) . . . . . » »
Esperienze del Becquerel . . . . . » »
Riproduzione colorata dello spettro solare » 696
Esperienze del Niepce Saint-Victor . . » 698
Riproduzione delle immagini colorate . . » »
Tentativi per fissare le immagini colorate » »
Esperienze dell'Hissopp . . . . . » 699
Esperienze di Brain-Taylor . . . . . » »
Esperienze di Poitevin . . . . . » »
Esperienze di Boettger . . . . . » 700
Eliotropio (preparati aromatici di) (*prof.*) . . » »
Estrazione dell'essenza . . . . . » »
Estratto artificiale di eliotropio . . . » »
Elisire (*farm.*) . . . . . » »
Elisire acido aromatico di Brugnatelli . . » 701
» antiapopletico dei Giacobini di Rouen » »
» aromatico . . . . . » »
» balsamico temperante di Hoffmann » »
» carminativo di Dalby . . . . » »
» dentifricio . . . . . » »
» di droghe amare degli Indiani . . » 702
» febbrifugo di Huxam . . . . . » »
» di Garus . . . . . » »
» ad longam vitam . . . . . » »
» Leroy . . . . . » »
» di china e zafferano . . . . . » »
» tonico . . . . . » 703
» della Grande-Chartreuse . . . » »
» di Whyth. . . . . » »
» di Cagliostro . . . . . » »
Ricetta modificata . . . . . » »
Ellagico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ellagati . . . . . » 704
Ellagato di potassa . . . . . » »
Glaucomelanato di potassa . . . . . » »
Ellagato di soda . . . . . » 705
Glaucomelanato di sodio . . . . . » »
Ellagato ammonico . . . . . » »
» baritico . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
» di magnesio . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Trasformazione dell'acido gallico in acido ellagico . . . . . » »
Ellagite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 706
Elleboreina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Elleboresina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Elleboretina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Elleborina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Elleboro (*chim. gen.*) . . . . . » 707
Elleboro nero . . . . . pag. 707
» female . . . . . » »
» fetido . . . . . » »
» verde . . . . . » 708
» bianco . . . . . » »
» orientale . . . . . » »
Elleboro (*farm.*) . . . . . » »
Elleboro (*tossic.*) . . . . . » »
Elvino (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . . » »
Emafeina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Emateina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Emateato di ammoniaca . . . . . » 709
Emateina (*chim. fot.*) . . . . . » »
Ematina (*chim. gen.*) . . . . . » 710
Modo di cercare l'ematina in un liquido patologico . . . . . » »
Composizione dell'ematina . . . . . » »
Ematina senza ferro . . . . . » 711
Ematinone (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Ematione (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ematoclorina (*chim. gen.*) . . . . . » 712
Ematoidina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ematossilina (*chim. gen.*) . . . . . » 713
Caratteri assegnati da Chevreul ad un decotto di campece, che contiene ematossilina impura . . . . . » 714
Recentissime indagini sull'ematossilina . » 715
Embolite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Emetici (*farm.*) . . . . . » »
Emetico (*chim. gen.*) . . . . . » »
Emetina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Emetina colorata (*farm.*) . . . . . » 716
Emina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ematoporfirina . . . . . » 717
Emina (cristalli di) (come mezzo per iscoprire le macchie di sangue) (*chim. tossic.*) . » »
Avvertenze per istaccare le macchie di sangue dal legno, pietra o tessuti bianchi su cui sono apprese, e per disciogliere la materia colorante . . . . . » 718
Caso in cui la macchia di sangue fosse stata lavata . . . . . » »
Caso in cui la macchia sia sopra tessuti colorati . . . . . » »
Caso in cui la macchia sia su metalli . » »
Caso in cui il sangue sia caduto su mattoni mal cotti, argilla, polveri di strada, ecc. » 719
Consigli per meglio disciogliere la materia colorante del sangue . . . . . » »
Processo di Hoppe-Seyler per ottenere i cristalli di emina come mezzi ad accertare il sangue . . . . . » »
Processo di Bruke . . . . . » »
» di Erdmann . . . . . » »
» di Otto . . . . . » 720
» di F. Selmi . . . . . » »
Figure che pigliano i cristalli di emina . » »
Pratiche da osservare nei casi in cui le macchie fossero tenuissime . . . . . » 721
Diligenze perchè non sovrabbondi il cloruro di sodio da aggiungere alla soluzione acetica della materia colorante del sangue » »
Emipinico acido (*chim. gen.*) . . . . . » 722
Emipinati . . . . . » 723
Emipinato di potassa . . . . . » »
» baritico . . . . . » »
» fenico . . . . . » »
» piombico . . . . . » »
» d'argento . . . . . » »
Acido etile-emipinico od emipinato di etile » »

Digitized by Google

Etilo-emipinato di barita . . . . pag. 723
Emmenagoghi (*farm.*) . . . . . » »
Emmonite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Emodina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Emoglobina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Emoglobina cristallizzata . . . . . » 724
» amorfa . . . . . » »
Analisi dell'emoglobina . . . . . » 725
Differenze tra le emoglobine dei sangui degli animali diversi . . . . . » »
Azione dell'emoglobina sulla luce . . . » 726
Spettro dell'emoglobina nello spettroscopio » »
Sostanze coloranti che danno spettro uguale » »
Caratteri ottici delle emoglobine diverse . » »
Influenze diverse che fanno modificare lo spettro dell'emoglobina . . . . . » »
Emoglobina ridotta, o materia colorante del sangue venoso . . . . . » »
Differenze ottiche tra l'emoglobina ossigenata od ossiemoglobina e l'emoglobina ridotta . . . . . » 727
Emoglobina ed ossido di carbonio . . . » »
» e biossido di azoto . . . » 728
» ed acetilene . . . . . » 729
» ed acido cianidrico . . . » »
» e cianogeno . . . . . » »
Tavola delle immagini spettroscopiche fornite dall'emoglobina nei diversi stati in cui fu ottenuta . . . . . » »
Emollienti (*farm.*) . . . . . » 730
Emoluteina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Emostatici (*farm.*) . . . . . » 731
Emostatico del dottore Pravaz . . . . » »
» di Adrian e Bechamp . . . » »
» del prof. Piazza . . . . . » 732
» di Jeanoel . . . . . » »
» solido . . . . . » »
Acqua emostatica del Brochieri . . . » »
» di Deschamps d'Avallon » »
» del Pagliari . . . . » 733
» del Binelli . . . . » »
» di Rabel . . . . » »
Polvere emostatica di colofonia . . . » »
Empiastri (*farm.*) . . . . . » »
Empiastri unguentarii . . . . . » »
» a base di ossido di piombo . . » 734
» diachilon od empiastro semplice, o cerotto diachilon . . . . » 735
» preparati a secco o bruciati . » 736
Empireumatici prodotti (*chim. gen.*) . . . » »
Emplecite (*chim. min.*) — **Detto** . . . . » »
Emulsico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Emulsina o sinaptasia (*chim. gen.*) . . . . » »
Emulsine (*prof.*) . . . . . » 737
Amandina . . . . . » 738
Sapone molle per le emulsine . . . . » »
Olivina . . . . . » »
Emulsina di gelsomino . . . . . » »
Emulsina di viole . . . . . » »
Gelatina glicerinata . . . . . » »
Prescrizioni generali per la preparazione delle emulsine . . . . . » »
Emulsione (*chim. gen.*) . . . . . » 739
Emulsioni (*farm.*) . . . . . » »
Emulsione di mandorle . . . . . » 740
» purgativa . . . . . » »
» di guaiaco . . . . . » »
» di cera . . . . . » »
» trementinata . . . . . » 741
» o latte di rose . . . . . » »
Emulsione di mandorle amare . . . pag. 741
» di sambuco . . . . . » »
» di tuberosa . . . . . » »
» » latte di cocomeri . . . . » »
» di pistacchi . . . . . » 742
Latte virginale . . . . . » »
Emulsione glicerinata . . . . . » »
Enantica resina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Enantico acido (*chim. gen.*) — **Guareschi** . » »
Etere enantico; se derivi da esso la fragranza dei vini . . . . . » »
Enantato di potassio . . . . . » 743
» di sodio . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» di etile . . . . . » »
Etere enantico ottoclorato . . . . . » »
» quadriclorato . . . . » »
Anidride enantica . . . . . » »
Enantilacetone (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » »
Enantilammide (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » »
Enantile (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Enantile (cloruro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . » »
Enantile (idruro di). Vedi *Eptilica aldeide.*
Enantilene. Vedi *Eptilene.*
Enantilica aldeide. Vedi *Eptilica aldeide.*
Enantilica anidride (*chim gen.*) **Id.** . . . » »
Anidride benzoenantilica. Vedi vol. III, pagina 124.
Anidride cuminoenantilica. Vedi volume V, pag. 345.
Enantilico acido (*chim. gen.*) . . . . . » 744
Enantilati . . . . . » »
Enantilato di potassio . . . . . » »
» di bario . . . . . » 745
» di calcio . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» di etile . . . . . » »
» di fenile . . . . . » »
Costituzione ed isomeria dell'acido enantilico »
Acido isoamilacetico . . . . . » »
Enantilico alcole. Vedi *Eptilico alcole.*
Enanto croceo o zafferanato (*chim. gen.*) . . » »
Enantole. Vedi *Eptilica aldeide.*
Enantotialdina (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » 746
Cloridrato di enantotialdina . . . . . » »
Solfato . . . . . » »
Enantossaldina . . . . . » »
Diseptendifenammina . . . . . » 747
Enargite (*chim min.*) — **Bombicci** . . . . » »
Encausti (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Encausti per pavimenti . . . . . » »
» per mobiglie . . . . . » 748
Latte di cera encaustica . . . . . » »
Encausto rosso . . . . . » »
» giallo . . . . . » »
» per cuoi e giberne . . . . » »
» pei marmi dei camini . . . » »
Encausto pittura all'). V. *Pittura all'encausto.*
Encrivoro (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Endosmosi ed esosmosi (*chim. gen.*) . . . » »
Enstatite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 749
Epacris (foglie dell') (*chim. gen.*) . . . . » »
Epalite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Epiclorite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Epidermide (*chim. gen.*) . . . . . » »
Epidoto (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »

Digitized by Google

Epifiti (analisi di due specie di) (*chim. gen.*) *pag.* 750
Analisi della *commelina Skinerii* . . . » »
Analisi della *vanilla planifolia* . . . » 751
Epistilbite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Epitelio (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cheratina . . . . . » »
Epitelio mucoso della balena (*chim. gen.*) . . » 752
Epitemi (*farm.*) . . . . . » »
Epsomite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Eptilammine (*chim. gen.*) — **Guareschi** . . » 753
Cloroplatinato di eptilammina . . . . . » »
Eptile (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Eptile (acetato di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Eptile (bromuro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Eptile (cianuro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Eptile (cloruro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Cloruro di eptile monoclorato . . . . . » 754
Eptile (idruro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » »
Isomeri dell'idruro di eptile . . . . . » »
Costituzione chimica . . . . . » »
Etilisoamile . . . . . » 755
Eptile (ioduro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » »
Iodidrato di eptilene . . . . . » »
Nitrato di eptilene . . . . . » »
Eptile (solfidrato di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . » »
Eptilene (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Costituzione chimica. . . . . » 756
Eptilene clorurato . . . . . » »
» bromurato . . . . . » »
Cloruro di eptilene . . . . . » »
Bromuro . . . . . » »
Eptilglicole (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Eptilcloridrina . . . . . » »
Eptilica aldeide (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » 757
Cloruro ossietile septenico . . . . . » »
Metaenantol . . . . . » »
Tricloroenantaldeide. . . . . » 758
Aldeide enantilica monobromurata . . . » »
Solfito d'enantilammonio . . . . . » »
Solfito enantilsodio . . . . . » »
Acido enantilsolforoso . . . . . » »
Solfito enantilpotassico . . . . . » »
Eptilene dibenzodiammide . . . . . » »
Eptilici eteri (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » 759
Idrenantilammide . . . . . » »
Trienantoaldina . . . . . » »
Tetraenantoaldina . . . . . » »
Eptilico alcole (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Alcole eptilico primario . . . . . » »
Alcole eptilico secondario . . . . . » 761
Alcoli eptilici terziarii . . . . . » »
Dimetilpseudobutilcarbinolo . . . . . » »
Trietilcarbinolo . . . . . » »
Alcole silico-eptilico . . . . . » »
Cloruro silico-eptilico o cloruro di silicio trietilato . . . . . » 762
Etere silicoeptilacetico . . . . . » »
Etere silico-eptilico . . . . . » »
Ossido silico-eptilico . . . . . » 763
Eptilidene (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Dieptilidene . . . . . » »
Eptilsolforico acido (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Equiseto (*chim. agron.*) — **Selmi Antonio** . » »
Equiseto fluviale . . . . . » 764
» iemale . . . . . » »
» delle paludi . . . . . » »
Equivalenti chimici (*chim. gen.*) — **Sestini** . » »
Tavola degli equivalenti chimici . . . » 767
Eracleo (essenza dei frutti di) (*chim. gen.*) . » »
Alcole octilico . . . . . » »
Ioduro d'octile . . . . . *pag.* 767
Acido dell'alcole octilico . . . . . » »
Erba azzurra (*chim. gen.*) . . . . . » »
Moitlina . . . . . » 768
Moitleina . . . . . » »
Acido moitlico . . . . . » »
Erba delle Indie Orientali (*chim. gen.*) . . » »
Erbarii (conservazione degli) (*farm.*) . . . » »
Erbina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Sali di erbina . . . . . » 770
Solfato di erbina . . . . . » »
» erbico-potassico . . . . . » »
Nitrato di erbina . . . . . » »
Sottonitrato . . . . . » »
Carbonato di erbina . . . . . » »
Ossalato . . . . . » »
Carburo di erbio . . . . . » »
Erbio (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ercinite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Erdmannite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Ergotina (*chim. gen.*) . . . . . » 771
Ergotina di Wiggers . . . . . » »
» di Bonjean . . . . . » »
» di Wenzel . . . . . » »
Ergotina (*farm.*). Vedi *Segala cornuta*.
Erica carnea (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ericacee (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ericolina . . . . . » 772
Eriche (*chim. agron.*) — **Selmi Antonio** . » »
Erica vulgaris . . . . . » »
» tetralix . . . . . » »
» ciliaris . . . . . » »
» cinerea . . . . . » »
Ericinone (*chim. gen.*) . . . . . » 773
Erinite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Eriophorum vaginatum (*chim. gen.*) . . . » »
Erisimo (*farm.*) . . . . . » »
Eritannico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritrarsina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritreina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritrina od acido eritrico (*chim. gen.*) . . » »
Eritrina tribromata . . . . . » 775
Costituzione dell'eritrina . . . . . » »
Eritrina (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Eritrina (beta-) (*chim. gen.*) . . . . . » 776
Eritrina (betapicro-) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritrina (picro-) (*chim. gen.*) . . . . . » 777
Eritrite (*chim. gen.*) . . . . . » »
Acido eritroglucisolforico . . . . . » 778
Eritroglucosolfato di piombo . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di calcio . . . . . » »
Eritrite tetranitrica . . . . . » »
Acido eritroglucico . . . . . » 779
Azione del cloro, del percloruro di fosforo, del fosforo e dell'acido iodidrico sull'eritrite » »
Eritrite dicloridrica o cloridrina dell'eritrite » »
Eritrobenzina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritrobenzina (*ch. tecn.*). V. *Catrame* (*colori dal*).
Eritrobetico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritrocentaurina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritrodano (*chim. gen.*) . . . . . » 780
Eritrofilla (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritrogenico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritrogeno (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritroleico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritroleina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritrolico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritromannite. Vedi *Eritrite*.
Eritroprotide (*chim. gen.*) . . . . . » »

Digitized by Google

Eritroretina (*chim. gen.*) . . . . . *pag.* 781
Eritrosilina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritrosina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritroso (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eritrozima (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ermesite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Eroratori (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Eroratore ad effetto multiplo . . . . » »
Eroratori usati come alambicco semplice » 782
Eroratori usati come alambicco multiplo » »
Eroratori pei bisogni dei laboratorii farmaceutici . . . . . » »
Erubescite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 783
Erucico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Erucati . . . . . » 784
Erucato di soda . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» d'argento . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Derivati dell'acido erucico . . . . . » »
Dibromuro di acido erucico . . . . . » »
Erucato di barita bromurato . . . . . » »
» bromurato di piombo . . . . » »
Acido monobromerucico . . . . . » »
Acido monobromerucico dibromurato . » 785
Acido benoleico . . . . . » »
Benoleato di potassa . . . . . » »
» di soda . . . . . » »
» di ammoniaca . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di stronziana . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
» di magnesia . . . . . » »
» d'argento . . . . . » »
Acido benoleico bibromurato . . . . . » »
» tetrabromurato . . . . » »
Acido diossibenoleico . . . . . » »
Acido oleoso $C^{11}H^{20}O^{3}$ . . . . . » »
Acido brassilico . . . . . » »
Brassilato di soda . . . . . » »
» di ammoniaca . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
» d'argento . . . . . » »
Acido ossierucico . . . . . » »
Ossierucato di barita . . . . . » 786
Acido diossibenico . . . . . » »
Ossibenato di soda . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
Acido brassidico . . . . . » »
Brassidato di soda . . . . . » »
» di potassa . . . . . » »
Ervalenta (*farm.*) . . . . . » »
Revalenta di Barry du Barry . . . . » »
Erysimum alliaria od alliaria officinalis (*chim. gen.*) » »
Esaurimento (*chim. gen.*) . . . . . » »
Escare del vaiuolo (*chim. gen.*) . . . . . » 787
Escarotici (*farm.*) . . . . . » »
Escherite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Escholzia californica (*chim. gen.*) . . . . » »
Alcaloidi trovati in questa pianta . . . » »
Escigenina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Esciglicolico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Escinico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Escinato di potassa . . . . . » 788
» di barita . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Escinico (capsul-) acido (*chim. gen.*) . . . » »
Esciossalico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Escorceina od esorceina (*chim. gen.*) . . . » »
Escorcina od esorcina (*chim. gen.*) . . . » »
Escrementi (*chim. gen.*) . . . . . *pag.* 788
Esame microscopico degli escrementi . » »
Peso delle materie fecali degli adulti . . » »
Proprietà delle materie fecali . . . . » 789
Influenza del nutrimento sulla quantità delle feci . . . . . » »
Modo di analizzare gli escrementi umani » »
Quantità di sali solubili ed insolubili negli escrementi umani . . . . . » »
Materie solide e loro natura nelle feci . » »
Analisi degli escrementi del bambino prima della nascita . . . . . » 790
Analisi degli escrementi di persona adulta » »
Altra analisi . . . . . » »
Altra analisi . . . . . » »
Analisi degli escrementi del cane . . . » »
» » del cavallo . . » 791
» » della vacca . . » »
» » del maiale, della vacca, della pecora e del cavallo . » »
» » della gallina e del gallo . . . » »
» » dell'aquila . . » »
» » del boa constrictor » »
» » del serpente a sonagli . . . » 792
» » del coccodrillo . » »
» » dei pipistrelli . » »
» » degli insetti . » »
» » del ragno . . » »
» » del dauphinus globiceps . . » »
Analisi delle ceneri degli escrementi umani in confronto di quelle degli alimenti . . » »
Ceneri degli escrementi della vacca . . » »
» » del cane . . . » »
» » del cavallo . . » »
» » della gallina . » »
» » della vacca, maiale, montone, cavallo » 793
» delle feci umane . . . . . » »
Escretina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Escretolico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Escrezioni delle piante (*chim. gen.*) . . . » »
Esculetina (idro-) (*chim. gen.*) . . . . . » 794
Esculico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Esculati . . . . . » »
Esculina (*chim. gen.*) — **Ugo Schiff** . . . » »
Esacetesculina . . . . . » »
Essabenzoilesculina . . . . . » »
Trianilesculina . . . . . » »
Esculina (idro-) (*chim. gen.*) . . . . . » 796
Esculetina (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Acido esculetinico . . . . . » »
Triacetesculetina . . . . . » »
Anilesculetina . . . . . » »
Dianilesculetina . . . . . » 797
Trianilesculetina . . . . . » »
Paraesculetina . . . . . » »
Esculoretina (*chim. gen.*) . . . . . » 798
Esculotannico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eserina (*chim. gen.*) . . . . . » 799
Eserina cristallizzata . . . . . » »
» amorfa . . . . . » »
Eserina (*farm.*) . . . . . » 800
Solfato di eserina . . . . . » »
Eserina (materia colorante dell') (*chim. tecn.*) » »
Eserina (*tossic.*) . . . . . » 801
Esmarkite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »

Digitized by Google

Esosmosi. Vedi *Osmosi*.
Esperidene (*chim. gen.*) . . . . . *pag.* 801
Esperidina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Zucchero dell'esperidina . . . . . » 802
Espettoranti (*farm.*) . . . . . » »
Esplosive sostanze (*chim. gen.*) — **Parone** . » »
Reazioni repentine e lente nelle sostanze esplosive . . . . . » »
Origine del calore che si sviluppa nella scomposizione deflagrante dei corpi esplosivi » 803
Della forza meccanica sviluppata nella combustione dei corpi esplosivi . . . » 804
Tavola della quantità di calore e del volume dei gas sprigionati nello scoppio dei corpi e misti esplosivi . . . . . » 805
Delle cause che possono determinare l'infiammazione di un corpo esplosivo . . . » 806
Teoria sulla cagione per cui certe sostanze esplosive scoppiano soltanto pel contatto di certe altre in atto di esplosione, mentre rimangono inerti con altre pure in atto di esplosione . . . . . » 807
Tavola contenente il grado termometrico capace di produrre la deflagrazione o la detonazione di alcune sostanze esplosive . » 808
Le materie esplosive considerate in ordine al loro impiego nell'arte militare . . . » »
Dati sulla composizione di alcune speciali miscele esplosive . . . . . » 809
Polvere bianca o tedesca di Augendre . » »
» di Reweley da Reading . . . » »
» di Schultze . . . . . » 810
» di Erhardt . . . . . » »
» di Horsley . . . . . » »
» di Neumeyer, detta *inesplosibile* » »
» di Brugère . . . . . » »
» di Pertuiset . . . . . » 811
Cartuccie di Hochstädter . . . . . » 812
Dualina . . . . . » »
Litofrattore . . . . . » 813
Polvere di Colonia . . . . . » »
Esplosivi preparati farmaceutici (*farm.*) . . » »
Essenze, olii essenziali, olii volatili (*chim. gen.*) » 814
Proprietà generali . . . . . » »
Composizione generale . . . . . » »
Temperatura del punto di ebollizione o di congelazione delle essenze . . . . . » 815
Eleopteno . . . . . » »
Canfora di essenze o stearopteno . . . » »
D'onde il loro aroma . . . . . » »
Azione ozonizzante delle essenze . . . » 816
Cloridrati delle essenze; canfore artificiali » »
Materia colorante delle essenze; azzulene e cerulene . . . . . » »
Potere dispersivo delle essenze . . . » »
Tavola delle proprietà ottiche e del potere dispersivo delle essenze . . . . . » 817
Altra tavola (di Buiguet) . . . . . » 818
Tavola delle densità, punto di ebollizione e potere rotatorio degli idrocarburi forniti dalle essenze . . . . . » 819
Classificazione degli idrocarburi di certe essenze . . . . . » »
Essenza di atherosperma moscatum, o di sassafrasso Vittoria . . . . » »
» di lauro nobile . . . . . » »
» di betulla . . . . . » 820
» di calamo aromatico . . . . » »
» di carvi, cascarilla, cassia e melissa » »
» di legno di cedro . . . . . » »
Essenza di cedro, arancio, garofani, coriandoli e cubebe . . . . *pag.* 820
» di aneto . . . . . » »
» di sambuco . . . . . » »
» di eucalyptus amygdalina . . » »
» di mirto . . . . . » »
» di mirra . . . . . » »
» di neroli . . . . . » »
» di noci moscate . . . . . » »
» di rose . . . . . » »
» di rosmarino . . . . . » »
» di legno rosa . . . . . » »
» di sandalo . . . . . » »
» di assenzio . . . . . » »
» di eucalyptus oleosa, di geranio, di lavanda, di limoni, di melaleuca ericifolia, di linarifolia, di menta »
» di timo, trementina, verbena, fiori di spirea ulmaria . . . . . » »
Essenze (*farm.*) . . . . . » »
Essenza di ambra liquida . . . . . » »
» di cubebe . . . . . » »
» di dulcamara . . . . . » »
» d'Italia . . . . . » »
» reale, essenza per fazzoletti, essenza odorosa . . . . . » 821
» di sapone . . . . . » »
» volatile . . . . . » »
Essenze (estrazione delle) (*chim. tecn.*) . . » »
Distillazione negli alambicchi con acqua liquida . » »
» » a vapore . » »
Recipiente fiorentino per raccogliere le essenze durante la distillazione . . . » 822
Lo stesso, modificato, o a due becchi . » »
Lo stesso, per le essenze più pesanti dell'acqua . . . . . » »
Apparecchio distillatorio per le essenze, di Drew, Heywood e Barrow . . . . » 823
Imbuto per separare le essenze dall'acqua » 824
Estrazione delle essenze per ispremitura » »
» » per mezzo degli olii fissi . . . » »
» » col processo pneumatico . . » 825
» » col saturatore razionale . . . » »
Processo per ottenere essenze contenute in minima quantità in certi fiori . . . » 826
Estrazione col mezzo del solfuro di carbonio » »
» delle essenze dalle gommoresine » »
» » dagli idrolati col mezzo d'un grasso emulsionato . . » »
Quantità di essenze ottenute da cinquanta chilogrammi di piante (Reybaud) . . . » »
Quantità di essenze che si estrae da ciascuna pianta, conforme ai risultati ottenuti da Piesse . . . . . » 827
Quantità di essenze estratte per distillazione da cinquanta chil. della pianta (Chardin e Massignon) . . . . . » »
Tavola delle quantità di essenze ottenute per distillazione, come fu trovato da Zeise » »
Tabella delle quantità di olio essenziale ottenuto in due modi dalle auranziacee . » 828
Essenze di petrolio, od etere del petrolio (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Rigolene e gazolina . . . . . » 829
Applicazioni diverse del rigolene . . . » »
Essenze di bitume e di schisto, ed apparecchio

Digitized by

per la distillazione di esse a riconoscerne il valore di vendita . . . . . *pag.* 829
Essiccazione (*chim. gen.*) . . . . . » 830
Disseccazione dei corpi solidi . . . » 831
Corpi che perdono l'acqua in contatto dell'aria atmosferica . . . . . » »
Corpi che non soffrono alterazione nell'aria secca, ma perdono l'acqua combinata alla temperatura di 100° . . . . . » »
Corpi che perdono tutta l'acqua a 100° senza soggiacere ad alterazione . . . . » 832
Corpi i quali non abbandonano tutta l'acqua intrapposta che imperfettamente a 100°, e che si decompongono al calore rovente » 835
Corpi i quali non soggiacciono a decomposizione al calore rovente . . . . . » 837
Essiccazione dei precipitati . . . . » »
» dei liquidi . . . . . » 838
» dei gas . . . . . » 839
Essilacetone (*chim. gen.*) — **Guareschi** . . » 840
Suoi isomeri: metilvalerole . . . . » »
Etilbutirrile od etilpropilacetone . . . » »
Isopropiletilacetone . . . . . » »
Essilammina (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Essilammina . . . . . » »
Cloridrato di essilammina . . . . . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Diessilammina . . . . . » »
Triessilammina . . . . . » »
Essilbenzina (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Fenilessile . . . . . » 841
Parametilamilbenzile . . . . . » »
Essile o diessile (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » »
Metilessile . . . . . » »
Isobutilessile . . . . . » »
Essile (acetato di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Essile (cianato di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » 842
Essile (cloruro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Cloruro di essile monoclorurato o cloruro di essilidene . . . . . » »
Idruro di essile triclorurato . . . . . » »
» » tetraclorurato . . . . . » »
Cloruro di essile secondario . . . . . » »
Essile (idruro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » 843
Costituzione chimica di quest'idruro . . . » 844
Etilisobutile . . . . . » »
Diisopropile . . . . . » »
Etiltrimetilformene . . . . . » »
Essile (ioduro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Ioduro di essile secondario . . . . . » »
» » normale . . . . . » 845
Essile (solfidrato di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Solfidrato di essile secondario . . . . . » »
Essile (solfuro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Essilene (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Isomeri dell'essilene . . . . . » 846
Costituzione chimica . . . . . » »
Nuovo essilene scoperto da Tschaikowsky » 847
Essilene (bromuro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . » »
Essilene bromurato . . . . . » »
Bromuro di essilene bromurato . . . . » »
Essilene iodurato . . . . . » »
Tetrabromuro di essilene . . . . . » »
Essilene (ossido di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Pseudossiessilene. . . . . » »
Pinacolina . . . . . » »
Essilica aldeide (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » »
Essilici alcoli (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Alcole essilico normale . . . . . » »
Ioduro di essile dall'alcole essilico normale » 848
Acetato di essile . . . . . *pag.* 848
Caproato di essile . . . . . » »
Alcole essilico ordinario. . . . . » »
Alcole essilico secondario, ossia metilbutilcarbinolo . . . . . » 849
Alcoli essilici terziarii . . . . . » »
Dimetilpropilcarbinolo . . . . . » »
Dimetilisopropilcarbinolo . . . . . » 850
Metildietilcarbinolo . . . . . » »
Etere bietilato . . . . . » »
Ioduro di etile bietilato . . . . . » »
Acido caproico normale . . . . . » »
» » ordinario od isobutilico . » »
» isocaproico o metilisopropilacetico . » »
» pseudo-caproico o dietilacetico . . » »
Essilico etere (*chim. gen.*) — **Guareschi.** . » »
Etere etilessilico . . . . . » 851
Essilico glicole (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . » »
Essilglicole diacetico . . . . . » »
Essilidene (cloruro di) (*chim. gen.*) — **Id.** . . » »
Essilsolforico acido (*chim. gen.*) — **Id.** . . . » »
Essilurea o caproilurea (*chim. gen.*) — **Id.** . » »
Pseudoessilurea . . . . . » 852
Essoilene (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Bibromuro di essoilene . . . . . » »
Tetrabromuro . . . . . » »
Diessoilene . . . . . » »
Essonite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . . » »
Estratti (*farm.*) . . . . . » »
Composizione generale dei sughi vegetali » »
Estrattivo . . . . . » 853
Apotema . . . . . » »
Chiarificazione dei sughi . . . . . » »
Sughi dei frutti o Rob . . . . . » 854
Sughi preparati con acqua e piante o materie secche . . . . . » »
Metodo di prepararli colla macerazione . » »
» » colla infusione . . » 855
» » colla decozione . . » »
» » colla lisciviazione . » »
Sughi di piante contenenti principii utili di solubilità differente . . . . . » »
Sughi di radici amidacee . . . . . » »
Sughi di piante da cui si vogliono separare certi principii . . . . . » »
Piante che non cedono certi principii se non col mezzo di ebollizione protratta . . » »
Casi nei quali ora si preferisce un metodo, ora l'altro . . . . . » »
Estratti acquosi . . . . . » 856
Preparazione degli estratti per evaporazione all'aria libera . . . . . » »
Metodo usuale . . . . . » »
Metodo coi sughi concentrati nella stufa . » »
Metodo di Storck . . . . . » 857
Metodo della Farmacopea modenese . . » »
Estratti che si preparano col mezzo del vuoto » »
Apparecchio di Soubeyran . . . . . » »
» di Grandval . . . . . » 859
» di Dorvault . . . . . » »
» di Huraut-Montillard . . . » »
Caratteri degli estratti preparati nel vuoto » 860
Estratti alcolici . . . . . » »
Tre processi speciali per la preparazione degli estratti alcolici . . . . . » 861
Considerazioni sugli estratti alcolici preparati coi tre metodi speciali . . . . . » »
Estratti acetici . . . . . » 862
» vinosi . . . . . » »
Estratti eterei . . . . . » »

Digitized by Google

Estratti idralcolicoeterei . . . . . *pag.* 862
Considerazioni generali sugli estratti . . » 863
Consistenza degli estratti . . . . . » »
Conservazione degli estratti . . . . . » 864
Dosi in cui si danno gli estratti . . . . » »
Tavola delle quantità di estratti prodotte in media da 100 p. di sostanza (Soubeiran) » 865
Altra tavola, di Dorvault . . . . . » 867
Estratti (*profum.*) . . . . . » 869
Estratto di eliotropio . . . . . » »
» di gelsomini . . . . . » »
» di fiori d'arancio . . . . . » »
» artificiale di narciso . . . . . » »
» di verbena . . . . . » »
» di verbena (detto *bouquet de Cour*) » »
» vegetale pei capelli . . . . . » »
Macchinetta per la fabbricazione degli estratti » 870
Estratti dei legni da tingere (*chim. tecn.*) . . » »
Caldaia estrattrice . . . . . » »
Preparazione degli estratti . . . . . » 871
Estratto di carne (*farm.*) . . . . . » »
Conserva di carne cruda . . . . . » »
Gelatina di carne . . . . . » »
Sciloppo di muscoli . . . . . » 872
Estrattori (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Estrattori ad alta pressione . . . . . » »
Pentola papiniana . . . . . » »
Digestore di Chevreul . . . . . » »
Estrattori a pressione ordinaria . . . . » 873
Estrattore di Payen . . . . . » »
» di Kramer . . . . . » 874
» di Kopp . . . . . » 875
» di Dorvault . . . . . » »
» di Schwaerzler . . . . . » 876
» di Beriot . . . . . » »
» di Bailly . . . . . » »
» di Fleury . . . . . » »
» di Ortlieb . . . . . » 877
Etale (*chim. gen*). Vedi *Cetilico alcole.*
Etalico acido (*chim. gen.*). V. *Palmitico acido.*
Etere (*chim. tecn. e farm.*) . . . . . » »
Preparazione dell'etere coll'apparecchio di Boulay . . . . . » »
Preparazione dell'etere coll'apparecchio di Schottmann . . . . . » 878
Preparazione industriale dell'etere . . » »
Purificazione » » . . . » 880
Etere (*chim. e farm.*) . . . . . » »
Rettificazione dell'etere di commercio . » »
Saggio eterometrico . . . . . » 881
Tavola delle densità dell'etere con alcole di 98° e dell'etere con alcole di 98° ed acqua » 882
Tavola che dà il volume ed il peso dell'alcole di 90 centesimali necessarii da aggiungere all'etere di 62° Baumé per averlo di grado inferiore . . . . . » 884
Sciloppo di etere . . . . . » 885
Acqua eterizzata . . . . . » »
Liquore anodino di Hoffmann . . . . » »
Saccaruro d'etere . . . . . » »
Etere ozonico od ozonizzato . . . . . » »
Etere cloridrico . . . . . » »
Etere nitroso . . . . . » »
Etere nitroso alcolizzato o liquore anodino nitroso . . . . . » »
Alcole nitrato o spirito di vino nitrificato » 886
Etere acetico . . . . . » »
Balsamo acetico canforato . . . . . » »
Etere (modo di riconoscerne le impurezze) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Etere purissimo . . . . . *pag.* 887
Modo di scoprire tenui quantità di acqua nell'etere . . . . . » »
Eteri, eterizzazione (*chim. gen.*) — **Ugo Schiff** » »
Eteroclino (*chim. min.*) — **Bombicci** . . » 890
Eteroliti (*farm.*) . . . . . » »
Eteromerite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Eteromorfi corpi (*chim. min.*) — **Id.** . . . » 891
Eteromorfismo . . . . . » »
Eteromeria . . . . . » »
Plesiomorfia . . . . . » »
Omeomorfismo . . . . . » »
Polisimmetria . . . . . » 892
Poliedria delle facce . . . . . » 893
Eteromorfite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Eterosite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Etildiacetico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Etildiacetato di soda . . . . . » »
» di barita . . . . . » 894
» di rame . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» di metile . . . . . » »
» di etile . . . . . » »
Etildicrotonico acido (*chim. gen.*) . . . . » »
Etildivalerico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Acido divalerene divalerico . . . . . » 895
Divalerene-divalerato baritico . . . . . » »
» » di rame . . . . . » »
» » di sodio . . . . . » »
Etere divalerene-divalerico . . . . . » »
Etile (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dietile . . . . . » »
Etile (bromuro di) (*chim. gen.*). . . . . » 896
Bromuro di etile bromato . . . . . » 897
Etile (cianuro di) (*chim. gen.*). V. *Cianidrici eteri*, vol. IV, p. 324.
Etile (cloruro di) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Combinazioni del cloruro di etile coi cloruri metallici . . . . . » 899
Combinazione col percloruro d'antimonio » »
» col cloruro stannico . . » »
» col sesquicloruro fenico . » »
Azione del cloro sul cloruro di etile e prodotti che ne derivano . . . . . » 900
Cloruro di etile monoclorato . . . . . » »
» biclorato . . . . . » 901
» triclorato . . . . . » »
» tetraclorato . . . . . » »
» perclorato od essacloruro di carbonio . . . . . » 902
Etere cloridrico pesante . . . . . » »
Ultime ricerche sul cloruro di etile clorurato » »
Etile (idruro di) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Etile (ioduro di) (*chim. gen.*) . . . . . » 90.
Etile (combinazioni cogli ossacidi) (*chim. gen.*) » 904
Arseniato di etile . . . . . » 7
Acido arseniovinico . . . . . » 908
Arseniovinato di barita . . . . . » »
Arseniato di etile ed ammoniaca . . . » »
Arseniovinato d'ammonio . . . . . » »
Arsenito di etile . . . . . » »
Borati di etile. V. vol. III, p. 291.
Carbonati di etile. V. vol. III, p. 737.
Cianati di etile. V. vol. IV, p. 317.
Clorossicarbonato di etile. V. *Eteri clorossicarbonici*, vol. III, p. 780.
Fosfati di etile . . . . . » 909
Fosfato monetilico . . . . . » »
Etilosolfati . . . . . » »
Etilosolfato di potassa . . . . . » »

Digitized by Google

Etilosolfato di soda . . . . . pag. 910
» di ammoniaca . . . . . » »
» di tetretilammonio . . . » 910
» di barita . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
» di stronziana . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» fenico . . . . . » »
» fenico-alluminico . . . . » »
» ferroso-fenico . . . . . » 911
» di argento . . . . . » »
» mercuroso . . . . . » »
» di uranio . . . . . » »
» di acido arsenioso . . . » »
Ac. etilsolfofosforico o solfofosfato monetilico » »
Etilosolfofosfato di potassa . . . . . » »
» di soda . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di stronziana . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
Acido dietilfosforico o fosfato dietilico . » »
Dietilfosfati . . . . . » »
Dietilfosfato di barita . . . . . » 912
» di calce . . . . . » »
» di magnesia . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
Solfofosfato dietilico od acido dietilsolfofosforico . . . . . » »
Solfofosfati dietilici . . . . . » »
Disolfofosfato dietilico od acido dietiledisolfofosforico . . . . . » »
Tetrasolfofosfato dietilico od acido dietiltetrasolfofosforico . . . . . » 913
Dietiltetrasolfofosfato di potassa . . . » »
» di mercurio . . . » »
Fosfato trietilico od etere fosforico . . » »
Disolfofosfato trietilico . . . . . » »
Tetrasolfofosfato tetraetilico . . . . . » 914
Diseleniofosfato trietilico . . . . . » »
Pirofosfati di etile . . . . . » »
Fosfiti di etile . . . . . » »
Fostito monetilico monobasico od acido etilfosforoso monobasico . . . . . » 915
Etilofosfito monopotassico . . . . . » »
» monobaritico . . . . . » »
» monopiombico . . . . . » »
» monorameico . . . . . » »
Fosfito monetilico bibasico od acido etilofosforoso bibasico . . . . . » »
Etilfosfito dibaritico . . . . . » 916
Fosfito dietilico monobasico od acido dietilfosforoso . . . . . » »
Dietilfosfito di potassa . . . . . » »
» di soda . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» di niccolo . . . . . » »
» di zinco . . . . . » »
» di ferro . . . . . » »
» di magnesio . . . . . » »
Fosfito trietilico . . . . . » »
Cloruro etile-fosforoso . . . . . » »
Dicloruro etile-fosforoso . . . . . » 917
Parafosfito di etile . . . . . » »
Iodato di etile . . . . . » »
Nitrato di etile . . . . . » »
Nitrato etilo-mercurico . . . . . » 918
Altro composto etilico mercurico di Sobrero e Selmi . . . . . » 919
Nitrito di etile . . . . . pag. 919
Perclorato di etile . . . . . » 921
Silicati di etile . . . . . » »
Silicato di etile normale o silicato tetraetilico » 922
Cloridrina del silicato tetraetilico . . . » 923
Monocloridrina etilo-silicica . . . . . » »
Dicloridrina » . . . . . » »
Tricloridrina » . . . . . » »
Silicati etilici misti . . . . . » »
Silicati di etile-metile. V. *Metile (silicati di)*.
Silicato trietilmonamilico . . . . . » »
» dietilico-diamilico . . . . » 924
» etilotriamilico . . . . . » »
» trietilacetilico . . . . . » »
Metasilicato di etile o disilicato di etile . » »
Disilicato essaetilico . . . . . » »
Disilicato dietilico . . . . . » 925
Idrosilicato trietilico . . . . . » »
Mercaptano silicico . . . . . » »
Prodotti di riduzione dell'etere silicico normale . . . . . » »
Etere silicodietilacetonico . . . . . » »
Cloruro di silicio dietilico . . . . . » 926
Solfati di etile . . . . . » »
Solfato monetilico od acido etilosolforico . » »
Etilosolfati . . . . . » 927
Etilosolfato di potassa . . . . . » »
» di soda . . . . . » 928
» di ammoniaca . . . . . » »
» di litina . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di stronziana . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
» di magnesia . . . . . » »
» di allumina . . . . . » »
» di cadmio . . . . . » »
» di zinco . . . . . » »
» di cobalto . . . . . » »
» di niccolo . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» ferroso . . . . . » »
» ferrico . . . . . » »
» manganoso . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di mercurio . . . . . » 929
» di argento . . . . . » »
» di urano . . . . . » »
Acido cloroetilsolforico . . . . . » »
Solfato dietilico o solfato neutro di etile . » »
Etere clorosolforico . . . . . » »
Acido solfetammico . . . . . » 930
Solfetammato d'ammoniaca . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Solfiti di etile . . . . . » »
Acido etilosolforoso, o solfito monoetilico, od acido etilosolforico . . . . . » 931
Etilosolfiti . . . . . » »
Etilosolfito di potassa . . . . . » »
» di soda . . . . . » »
» di ammoniaca . . . . . » 932
» di barita . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
» di magnesia . . . . . » »
» di zinco . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» ferroso . . . . . » »
» manganoso . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di argento . . . . . » »

Digitized by Google

Cloruro etilosolforoso, o cloruro etilosolforico, o cloruro etilosolfonico . . . . . pag. 932
Etere etilsolfonico . . . . . » »
Solfito di solfuro di etile . . . . . » 933
Solfito neutro di etile od etere solforoso . » »
Acido eteresolforoso . . . . . » 934
Eteresolfito di potassa . . . . . » »
Selenito di etile . . . . . » »
Solfocarbonite di etile. V. vol. III, p. 740.
Solfocianato di etile. V. *Solfocianici eteri.*
Etile (combinazioni con alcuni metalloidi e coi metalli) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Boroetile . . . . . » »
Silicioetile . . . . . » 935
Siliciodietile . . . . . » »
Ossido di siliciodietile . . . . . » »
Siliciotetraetile . . . . . » »
Ossido di silicioetile od etere silicoeptilico » 936
Silicio essetilico . . . . . » »
Ossido di silicioessetile . . . . . » »
Arsenicoetile. V. vol. III, p. 454.
Antimonioetile o stibioetile . . . . . » »
Antimoniotrietilico o stibioetile . . . . » »
Antimonito di stibiotrietile . . . . . » 937
Cloruro di stibiotrietile . . . . . » »
Ossicloruro » . . . . . » »
Bromuro » . . . . . » »
Ioduro » . . . . . » 938
Ossioduro stibiotrietile . . . . . » »
Cianuro » . . . . . » »
Ossido » . . . . . » »
Solfuro » . . . . . » 939
Sali di stibiotrietile . . . . . » »
Nitrato » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Antimonito » . . . . . » »
Solfoantimonito » . . . . . » »
Stibiotetraetile o stibioetilio . . . . . » »
Ioduro di stibioetilio . . . . . » »
Cloruro » . . . . . » 940
Bromuro » . . . . . » »
Solfuro » . . . . . » »
Sali di stibioetilio . . . . . » »
Bismutoetile . . . . . » »
Bismutotrietile . . . . . » »
Solfobismutato di bismutotrietile . . . » 941
Bismutetile . . . . . » »
Ossido di bismutetile . . . . . » »
Cloruro » . . . . . » »
Bromuro » . . . . . » »
Ioduro » . . . . . » »
Solfuro » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Nitrato » . . . . . » »
Alluminioetile . . . . . » »
Iodoalluminato di alluminioetile . . . » 942
Glucinioetile . . . . . » »
Magnesioetile . . . . . » »
Mercurioetile od etiluro di mercurio . . » »
Mercuriomonoetile . . . . . » 943
Mercurosoetile . . . . . » »
Ioduro di mercurosoetile . . . . . » »
Cloruro » . . . . . » 944
Bromuro » . . . . . » »
Cianuro » . . . . . » »
Idrato » . . . . . » »
Solfuro » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Nitrato » . . . . . » »
Fosfato » . . . . . » 945
Carbonato di mercurosoetile . . . . pag. 945
Ossalato » . . . . . » »
Acetato » . . . . . » »
Piombotetraetile . . . . . » »
Piombotrietile . . . . . » »
Cloruro di piombotrietile . . . . . » 946
Cloromercurato » . . . . . » »
Cloroplatinato » . . . . . » »
Bromuro » . . . . . » »
Ioduro » . . . . . » »
Cianuro » . . . . . » »
Idruro » . . . . . » »
Solfuro » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Nitrato » . . . . . » 947
Fosfato » . . . . . » »
Carbonato » . . . . . » »
Solfocianato » . . . . . » »
Ossalato neutro » . . . . . » »
Tartarato acido » . . . . . » »
Stannoetili » . . . . . » »
Stannoetile o stannodietile . . . . . » 948
Cloruro di stannodietile . . . . . » 949
Bromuro » . . . . . » »
Ioduro » . . . . . » »
Ossioduro » . . . . . » »
Ossicloruro » . . . . . » »
Fluoruro » . . . . . » »
Ossido » . . . . . » »
Solfuro » . . . . . » 950
Solfocianato » . . . . . » »
Sali ossigenati » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Nitrato neutro di stannodietile . . . . » »
Nitrato basico » . . . . . » »
Carbonato » . . . . . » »
Fosfato » . . . . . » »
Ossalato » . . . . . » »
Acetato » . . . . . » »
Formiato » . . . . . » »
Butirrato » . . . . . » »
Valerianato » . . . . . » »
Tartarato acido » . . . . . » »
Citrato acido » . . . . . » »
Stannotrietile o distannoessaetile . . . » »
Cloruro di stannotrietile . . . . . » 951
Bromuro » . . . . . » »
Ioduro » . . . . . » »
Cianuro » . . . . . » 952
Ossido » . . . . . » »
Solfuro » . . . . . » »
Solfidrato » . . . . . » »
Solfocianato » . . . . . » »
Sali ossigenati dello stannotrietile . . » 953
Solfato di stannotrietile . . . . . » »
Nitrato » . . . . . » »
Fosfato » . . . . . » »
Arseniato » . . . . . » »
Iodato » . . . . . » »
Bromato » . . . . . » »
Carbonato di stannotrietile . . . . . » »
Cianato » . . . . . » »
Acetato » . . . . . » »
Formiato » . . . . . » »
Butirrato » . . . . . » »
Caprilato » . . . . . » »
Valerianato » . . . . . » »
Benzoato » . . . . . » »
Ossalato » . . . . . » »
Tartrato neutro » . . . . . » »

Digitized by Google

Tartrato acido di stannotrietile . . pag. 954
Stannotetraetile . . . . . » »
Stannometiltrietile . . . . . » »
Stannodietiledimetile . . . . . » »
Stannotrimetiletile . . . . . » 955
Stannodietilefenile . . . . . » »
Cloruro di stannoetile-fenile . . . . . » »
Zincoetile . . . . . » »
Potassioetile . . . . . » 958
Sodioetile . . . . . » »
Titanioetile . . . . . » 959
Vanadioetile . . . . . » »
Etile (combinazioni coll'ossigeno, solfo, selenio e telluro) (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ossido di etile, etere comune . . . . . » »
Preparazione dell'etere . . . . . » »
Proprietà dell'etere . . . . . » 961
Tensione del suo vapore . . . . . » »
Combinazioni dell'etere coi cloruri e coi bromuri metallici . . . . . » 962
Etere bromoalluminico . . . . . » »
» iodoalluminico . . . . . » »
» bromoantimonioso . . . . . » »
» cloroantimonioso . . . . . » »
» bromoarsenioso . . . . . » »
» bromobismutico . . . . . » »
» clorobismutico . . . . . » »
» bromoferrico . . . . . » »
» bromocadmico . . . . . » »
» bromozincico . . . . . » »
» bromomercurico . . . . . » »
» bromostannico . . . . . » 963
» clorotallico . . . . . » »
» bromotallico . . . . . » »
» cloroborico . . . . . » »
» cloromanganico . . . . . » »
Azione del cloro sull'ossido di etile . . » »
Ossido di etile biclorato . . . . . » »
Cloreterale . . . . . » 964
Etere ossiclorato α . . . . . » »
Azione dello zincoetile sull'ossido di etile biclorato . . . . . » »
Etere etiloclorato . . . . . » »
Etile-metile-carbinolo . . . . . » 965
Azione del metilato di sodio sull'etere biclorato » »
Etere metossicloretilico . . . . . » »
Azione della potassa sull'etere biclorato . » »
Etere ossiclorato β . . . . . » »
Azione del percloruro di fosforo sull'etere biclorato . . . . . » »
Azione del tribromuro di fosforo sull'etere biclorato . . . . . » »
Azione del percloruro di fosforo sull'etere etilclorato . . . . . » »
Azione del percloruro di fosforo sull'etere etilclorato . . . . . » 966
Azione del tribromuro di fosforo sull'etere etilclorato e sull'etere etilico metilclorato » »
Etere triclorato . . . . . » »
» tetraclorato . . . . . » »
» sottoclorato . . . . . » »
» solforato od ossido di solfoacetile . » »
» clorosolforato . . . . . » 967
» perclorato . . . . . » »
» perclorobromato o bromuro di cloroxetose . . . . . » »
Solfidrato di etile o mercaptano etilico . » »
Solfoetilato o mercaptido potassico . . » 968
» » di sodio . . . » 969
» » di piombo . . » »
» » di argento . . » »
» » di rame . . . » »
Solfoetilato o mercaptido di mercurio pag. 969
» » d'oro . . . . » »
» » di platino . . » 970
Triidrato di mercaptano od olio solforato indifferente di Zeise . . . . . » »
Protosolfuro di etile . . . . . » »
Combinazioni del monosolfuro di etile cogli aloidi . . . . . » 971
Bromuro di solfodietile . . . . . » »
Ioduro » . . . . . » »
Combinazioni del protosolfuro di etile coi cloruri e ioduri metallici . . . . . » »
Solfoetilato cloromercurico . . . . . » »
» iodomercurico . . . . . » »
Derivati clorosostituiti del solfuro di etile » 972
Solfuro di etile tetraclorato . . . . . » »
» esaclorato . . . . . » »
» ottoclorato . . . . . » »
» perclorato . . . . . » »
Prodotti di ossidazione del solfuro dietilico » »
Dietilsolfane . . . . . » »
Ossisolfuro di etile . . . . . » »
Composti per addizione del solfuro di etile » 973
Trietilsolfina . . . . . » »
Idrato di trietilsolfina . . . . . » »
Cloruro » . . . . . » »
Cianuro » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Nitrato » . . . . . » »
Cloroplatinato » . . . . . » »
Dietil-etilene-solfina . . . . . » »
Ioduro di trietilsolfina . . . . . » 974
Bisolfuro di etile . . . . . » »
Ossibisolfuro di etile . . . . . » »
Trisolfuro di etile . . . . . » 975
Pentasolfuro di etile . . . . . » »
Seleniuro di etile . . . . . » »
Selenidrato di etile o mercaptano seleniato » »
Seleniuro di etile o selenetile od etere selenidrico . . . . . » »
Combinazioni del seleniuro di etile . . » 976
Nitrato di selenetile . . . . . » »
Cloruro » . . . . . » »
Ossicloruro » . . . . . » »
Bromuro » . . . . . » »
Ioduro » . . . . . » 977
Trietilselenina . . . . . » »
Tellururi di etile . . . . . » »
Prototellururo di etile o telluretile od etere telluridrico . . . . . » »
Ossido di telluretile . . . . . » 978
Cloruro » . . . . . » »
Ossicloruro » . . . . . » »
Bromuro » . . . . . » 979
Ossibromuro » . . . . . » »
Ioduro » . . . . . » »
Ossioduro » . . . . . » »
Fluoruro » . . . . . » »
Cianuro » . . . . . » »
Solfuro » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Nitrato » . . . . . » »
Ossalato » . . . . . » »
Trietiltellurina . . . . . » 980
Etile-allile (*chim. gen.*) . . . . . » »
Etile-amile (*chim. gen.*) . . . . . » »
Etile amile (solfuro di). Vedi vol. II, pag. 758.
Etile-butile (*chim. gen.*) . . . . . » 981
Etile-dimetile-carbinolo (*chim. gen.*) . . . » »
Etile-metile (solfuro di) (*chim. gen.*) . . . » »

Digitized by Google

Etile-tritionico acido (*chim. gen.*) . . . *pag.* 981
Etiltritionati . . . . . » »
Etiltritionato di soda . . . . . » 982
» di barita . . . . . » »
» di zinco . . . . . » »
Etiltritionato di rame . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Etere etiltritionico . . . . . » »
Etilene (*chim. gen.*) . . . . . » »
Bicloruro di etilene = liquido dei chimici olandesi . . . . . » 985
Derivati clorati del bicloruro di etilene . » 987
Etilene monoclorato . . . . . » »
Cloruro di etilene clorato . . . . . » »
Etilene biclorato . . . . . » »
Cloruro di etilene biclorato . . . . . » 988
Etilene triclorato . . . . . » »
Cloruro di etilene triclorato . . . . . » »
Etilene perclorato e bicloruro di etilene perclorato . . . . . » »
Bibromuro di etilene . . . . . » »
Etilene monobromato . . . . . » 989
Cloridrato di etilene monobromato . . » »
Iodidrato » » . . . » 990
Bromuro di etilene bromato . . . . . » »
Etilene bibromato = dibromoetilene . . » »
Bibromuro di etilene bibromato = dibromuro di bromoetilene . . . . . » »
Etilene tribromato = tribromoetilene . . » »
Bibromuro di etilene tribromato . . . » »
Etilene tetrabromato . . . . . » 991
Bibromuro di etilene perbromato . . . » »
Ioduro di etilene . . . . . » »
Etilene monoiodato . . . . . » 992
Cloroioduro di etilene . . . . . » »
Cianuri di etilene . . . . . » »
Dicianuro di etilene o cianuro di etilene . » »
Ossido di etilene . . . . . » 993
Bromuro di ossido di etilene . . . . . » »
Diossido di etilene . . . . . » »
Bromuro di diossietilene . . . . . » 994
Ossido di etilene bromato . . . . . » »
Ossido di etilene-etilidene . . . . . » »
Solfuro di etilene . . . . . » »
Monosolfuro o protosolfuro di etilene . » »
Bisolfuro di etilene . . . . . » »
Pentasolfuro » . . . . . » 995
Ossisolfuro » . . . . . » »
Diossisolfuro » . . . . . » »
Ossisolfidrato » . . . . . » »
Diclorosolfuro » . . . . . » »
Biclorobisolfuro » . . . . . » »
Clorosolfuro di cloretilene . . . . . » 996
» di dicloroetilene . . . . . » »
Bromosolfuro di etilene . . . . . » »
Etilene con cloruri e bromuri (*chim. gen.*) . » »
Etilene e bicloruro di platino . . . . . » »
Cloruro etilene-platinoso ammoniacale . » 997
Doppio cloruro etilene-platinoso ammonico » »
» » potassico » 998
» » sodico . » »
Combinazioni del cloruro etilenico-platinoso coi cloridrati delle basi organiche . . » »
Cloruro etilene-ferroso . . . . . » »
Bromuro » . . . . . » »
Bromuro etilene-platinoso . . . . . » »
Etilene-disolforoso acido (*chim. gen.*) . . . » »
Etilene-disolfito acido di potassa . . . » 999
» neutro di potassa . . . » »
» » di soda . . . » »
Etilene disolfito neutro di ammoniaca *pag.* 999
» » di barita . . . » »
» di magnesia . . . . . » »
» di zinco . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» mercuroso . . . . . » »
» mercurico . . . . . » »
» di argento . . . . . » 1000
Etilene-monosolforoso acido. Vedi *Etionico* (*iso-*) *acido.*
Etilene-sodio (*chim. gen.*) . . . . . » »
Acetato di etilene-sodio . . . . . » »
Etilene (solfidrato di). V. *Glicole.*
Etileniche basi (*chim. gen.*) . . . . . » »
Preparazione delle basi etileniche in grande » 1001
Diammine etileniche . . . . . » »
Diammina monoetilenica od etilene-diammina . . . . . » 1003
Idrato della diammina etilenica . . . » 1004
Diammina dietilenica od etilenediammina » »
Trietilenediammina o propilenammina . » »
Etilenediammine a radicali misti . . . » »
Etilene-dietildiammina (bromidrato di) . » »
Idrato della etilene-dietildiammina . . » »
Etilene-dietildiammina libera . . . . » 1005
Dietilene-dietildiammina . . . . . » »
Cloroplatinato della stessa . . . . . » »
Etilene-tetretildiammina (iodidrato di) . » »
Metiletilenammine . . . . . » »
Triammine e tetrammine etileniche . . » »
Dietilenetriammina . . . . . » 1006
Cloroplatinato della stessa . . . . . » »
Trietilenetriammina . . . . . » »
Tribromidrato e triiodidrato della stessa . » 1007
Cloroplatinato . . . . . » »
Cloroaurato . . . . . » »
Tetretilenetriammina . . . . . » »
Dietilene dietiltriammina . . . . . » »
Nitrato della stessa . . . . . » »
Iodidrati . . . . . » »
Dietilene trietiltriammina . . . . . » »
Trietilene trietilammina . . . . . » »
Cloroplatinati delle suddette . . . . » 1008
Cloroaurati delle suddette . . . . . » »
Trietilene tetrammina . . . . . » »
Cloroplatinato della stessa . . . . . » »
Trietilene-octetile-tetrammonio (tetrabr° di) » »
Cloroplatinato dello stesso . . . . . » »
Cloraurato . . . . . » »
Trietilene-octetile-tetrammina . . . . » »
Iodidrato della stessa . . . . . » 1009
Trietilene-monetile-tetrammonio (ioduro di) » »
Pentetilene-tetretile-tetrammonio (brom° di) » »
Exetilene-tetretile tetrammonio (bromuro di) » »
Monammine con radicali etilenici . . . » »
Loro reazioni generali . . . . . » 1010
Idrossietilenammine . . . . . » 1011
Idrossietilenammina . . . . . » »
Cloridrato della stessa . . . . . » »
Diidrossietilenammina . . . . . » »
Cloroplatinato della stessa . . . . . » »
Cloridrato . . . . . » 1012
Triidrossietilenammina (cloridrato di) . . » »
Tridrossietilenammina . . . . . » »
Tetridrossietilenammina . . . . . » »
Cloroplatinato della stessa . . . . . » »
Bromometilammine = loro composti . . » »
Trimetilbrometilenammonio (bromuro di) » »
Cloroplatinato . . . . . » »

Digitized by Google

Cloraurato . . . . . pag. 1112
Trietilbrometilenammonio (bromuro di) . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Cloraurato . . . . . » »
Vinilammine e loro composti . . . . » »
Idrato di trimetilvinilammonio . . . » 1013
Bromuro » . . . . » »
Cloroplatinato » . . . . » »
Cloraurato » . . . . » »
Basi fosforate derivate dall'etilene. Vedi *Fosfine etileniche*.
Basi arseniate derivate dall'etilene . . » »
Monarsine » » . . » »
Bromoetilenetrietilarsonio (bromuro di) . » »
Cloroplatinato . . . . . » »
Idrato di vinltrietilarsonio . . . . . » »
Cloroplatinato » . . . . . » »
Cloraurato » . . . . . » »
Idrossietilenetrietilarsonio (bromuro di) . » »
Diarsine etileniche . . . . . » 1014
Dibromuro di etilene-essetilarsonio . . » »
Idrato » . . . » »
Biioduro » . . . » »
Cloroplatinato » . . . » »
Cloraurato » . . . » »
Basi stibiate dell'etilene . . . . . » »
Etileniche basi (derivati delle) (*chim. gen.*) . » »
Etilenediammina e solfuro di carbonio . » »
Etilenesolfurea od etilene solfocarbiammide » »
Combinazione di essa col bicloruro di mercurio » »
Combinazione col percloruro di platino . » »
Solfocianato di etilenediammina . . . » »
Cloruro di benzoile ed etilene-diammina . » »
Cloralio ed etilene-diammina . . . . » 1015
Etilene-diformile-diammide . . . . » »
Etere ossalico ed etilene-diammina . . » »
Etilene-ossammide . . . . . » »
Etilene-ossammato di etile . . . . . » »
Etilenici (poli-) alcoli (*chim. gen.*) . . . » »
Alcole dietilenico . . . . . » 1016
Monocloridrina dietilenica . . . . . » »
Bromomonidrina » . . . . . » »
Ossisolfidrato dietilenico . . . . . » »
Diacetato » . . . . . » 1017
Monoacetato » . . . . . » »
Alcole trietilenico . . . . . » »
Monocloridrina trietilenica . . . . . » »
Monobromidrina » . . . . . » »
Dibromidrina » . . . . . » »
Diacetato trietilenico . . . . . » »
Monoacetato » . . . . . » »
Alcole tetretilenico . . . . . » »
Monocloridrina tetretilenica . . . . . » 1018
Diacetato tetretilenico . . . . . » »
Alcole pentetilenico . . . . . » »
» essaetilenico . . . . . » »
Etilenici (poli-) carburi (*chim. gen.*) . . . » »
Eterolo . . . . . » »
Eterina . . . . . » »
Etilosolfato di eterolo od olio pesante di vino » 1019
Eterone . . . . . » »
Etilenico alcole. Vedi *Glicole*.
Etiliche basi od etilammine (*chim. gen.*) . . » »
Preparazione in grande delle etilammine » »
Metodi per separare le basi etiliche mescolate insieme . . . . . » 1020
Etilammina . . . . . » »
Sali di etilammina . . . . . » 1023
Acetato » . . . . . » »
Bromidrato » . . . . . » »
Carbonato di etilammina . . . . pag. 1023
Bicarbonato » . . . . . » »
Molibdato » . . . . . » »
Nitrato » . . . . . » »
Ossalato » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Allume » . . . . . » 1024
Solfidrato » . . . . . » »
Tartrato di etilammonio e di sodio . . » »
Cloridrato di etilammina o cloruro di etilammonio . . . . . » »
Cloroaurato di etilammina . . . . . » »
Cloromercurato » . . . . . » »
Clorocianomercurato » . . . . . » »
Cloropalladito » . . . . . » »
Cloroplatinato » . . . . . » »
Fosfato di etilammonio magnesico . . » »
Derivati clorati, bromati e iodati della etilammina . . . . . » 1025
Etilammina biclorata . . . . . » »
» bibromata . . . . . » »
» biiodata . . . . . » »
Dietilammina . . . . . » »
Cloroplatinato di dietilammina . . . » 1026
Bromodietilina . . . . . » »
Iododietilammina . . . . . » »
Nitrosodietilina . . . . . » »
Trietilammina . . . . . » »
Bromidrato di trietilammina . . . . » 1027
Cloridrato » . . . . . » »
Cloroplatinato » . . . . . » »
Nitrato » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Tetretilammonio . . . . . » »
Idrato di tetretilammonio . . . . . » »
Bromuro » . . . . . » 1028
Cloruro » . . . . . » »
Cloromercurato » . . . . . » »
Cloroplatinato » . . . . . » »
Cloroaurato » . . . . . » »
Protoioduro » . . . . . » »
Triioduro » . . . . . » 1029
Pentaioduro » . . . . . » »
Cloroioduro » . . . . . » »
Iodomercurato » . . . . . » »
Carbonato » . . . . . » »
Clorato » . . . . . » 1030
Nitrato » . . . . . » »
Solfato » . . . . . » »
Fosfato » . . . . . » »
Pirofosfato » . . . . . » »
Arseniato » . . . . . » »
Antimoniato » . . . . . » »
Cromato » . . . . . » »
Permanganato » . . . . . » »
Stannato » . . . . . » »
Tunstato » . . . . . » »
Molibdato » . . . . . » »
Trietilosacetiletilammonio . . . . . » »
Trietilosacetilammonio . . . . . » »
Ioduro di trietilosacetilammonio . . . » »
Cloroplatinato » . . . . » »
Cloroaurato » . . . . » »
Nitrato » . . . . » »
Trietilcarbotrietilammina . . . . . » »
Ioduro di trietilcarbotrietilammina . . » 1031
Idrato » . . . » »
Etilidene (*chim. gen.*) . . . . . » »
Ossido di etilidene . . . . . » »
Bromuro » . . . . . » »

Digitized by Google

Cloruro di etilidene . . . . . pag. 1032
Ossicloruro » . . . . . » »
Solfuro » . . . . . » »
Solfidrato di solfuro di etilidene . . . » 1033
Cloroctilina dell'etilidene . . . . . » »
Ossido di etilene-etilidene . . . . . » »
Diacetato di etilidene . . . . . » »
Acetocloridrina di etilidene . . . . . » »
Etilideniche basi (*chim. gen.*) . . . . . » »
Etionica anidride (*chim. gen.*) . . . . . » »
Etionica (iso-) anidride (*chim. gen.*). V. *Etionico (iso-) acido.*
Etionico acido (*chim. gen.*) . . . . . » 1034
Etionati . . . . . » »
Etionato di ammoniaca . . . . . » »
» di potassa . . . . . » »
» di soda . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di calce . . . . . » 1035
» di rame . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Etionico (iso-) acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Isetionati . . . . . » »
Isetionato d'ammoniaca . . . . . » 1036
» di potassa . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di rame . . . . . » »
Acido ossetilene-disolfonico od ossetilene-disolforoso . . . . . » »
Anidride isetionica . . . . . » »
Cloruro di acido isetionico . . . . . » »
Cloruro cloretilsolforoso . . . . . » 1037
Cloroetilsolfito d'argento . . . . . » »
Acido etilisetionico . . . . . » »
Acido benzoilisetionico . . . . . » »
Benzoilisetionato di barita . . . . . » »
Omologhi dell'acido isetionico . . . . . » »
Acido isometionico . . . . . » »
Acido isamiltionico . . . . . » »
Etiope (*farm.*) . . . . . » »
Etometossalico acido (*chim. gen.*)— **Guareschi** » 1038
Etometossalato di bario . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
» etilico . . . . . » »
Eucairite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » 1039
Eucalina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eucalipto (*chim. gen.*). Vedi *Eucalyptus.*
Eucalipto (*farm.*) . . . . . » »
Effetti febbrifughi dell'eucalipto . . . » »
Preparati farmaceutici dell'eucalipto . . » 1040
Eucalipto (essenza di) (*chim. gen.*). V. *Eucaliptolo.*
Eucalipto (falsificazione dell'essenza di) (*chim. anal.*) . . . . . » »
Eucalipto (essenza di) (*chim. tecn.*) . . . » »
Essenza dell'*eucalyptus amygdalina* . . » 1041
Solubilità a temperatura ordinaria delle sostanze resinose nella detta essenza . » »
Essenza dell'*eucalyptus oleosa* . . . » 1042
» dell'*eucalyptus sideroxylon* . . » »
» dell'*eucalyptus goniocalyx* . . » 1043
» dell'*eucalyptus globulus* . . . » »
Solubilità delle sostanze resinose nella detta essenza . . . . . » »
Essenza dell'*eucalyptus corymbosa* . . » »
» dell'*eucalyptus fabrorum* . . » 1044
Solubilità delle sostanze resinose nella detta essenza . . . . . » »
Essenza dell'*eucalyptus fissilis* . . . » »
» dell'*eucalyptus odorata* . . . » »
Essenza dell'*eucalyptus Woollsii* . . pag. 1044
» dell'*eucalyptus rostrata* . . . » »
» dell'*eucalyptus viminalis* . . » 1045
Essenze dei melaleuca . . . . . » »
Essenza di *melaleuca linarifolia* . . . » »
» di *melaleuca curvifolia* . . . » »
» di *melaleuca Wilsonii* . . . » »
» di *melaleuca ericifolia* . . . » »
Solubilità delle sostanze resinose nella detta essenza . . . . . » »
Essenza di *melaleuca uncinata* . . . » 1046
» di *melaleuca genistifolia* . . » »
» di *melaleuca squarrosa* . . . » »
Azione dei reattivi sulle essenze degli eucalipti e dei melaleuca . . . . . » »
Quadro della origine, quantità, raccolta, peso specifico, punto di ebollizione e potere illuminante delle diverse essenze degli eucalipti e dei melaleuca . . . . . » 1047
Eucalipto (*profum.*) . . . . . » 1048
Eucaliptolo (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eucalyptus (*chim. gen.*) . . . . . » 1049
Euchema spinosum (*chim. gen.*) . . . . . » »
Euclasia (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . » »
Eucolite ed eudialite (*chim. min.*) — **Id.** . . » 1050
Eucroico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eucroite (*chim. min.*)— **Id.** . . . . . » »
Eudiometro (*chim. gen.*) . . . . . » »
Reattivi assorbenti . . . . . » 1051
Processo eudiometrico di Graham . . » »
Reattivo di Lassaigne . . . . . » »
Reattivo eudiometrico di Liebig . . . » 1052
Eudnofite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Eufillite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Euforbico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Euforbiato potassico . . . . . » 1053
» di soda . . . . . » »
» di ammoniaca . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
Euforbina (*chim. gen.*). V. *Euforbio (resina di).*
Euforbio (*chim. gen.*) . . . . . » »
Euforbio degli antichi . . . . . » »
» delle Canarie . . . . . » »
» officinale . . . . . » »
» mirtifolio . . . . . » »
» ciparisso . . . . . » 1054
Euforbio (*farm.*) . . . . . » »
Euforbio (mat. color. dei fiori di) (*chim. gen.*) » »
Acido luteico . . . . . » »
Euforbio (resina di) (*chim. gen.*) . . . . » »
Euforbione (*chim. gen.*) . . . . . » 1055
Eufrasia (*chim. gen.*) . . . . . » »
Acido tannico dell'eufrasia . . . . . » »
Eugenico acido. Vedi *Eugenolo.*
Eugenina (*chim. gen.*) — **Guareschi** . . . » »
Eugenolo (*chim. gen.*) — **Id.** . . . . . » »
Costituzione chimica dell'eugenolo . . » 1056
Eugenato d'ammonio . . . . . » 1057
» di potassio . . . . . » »
» di bario . . . . . » »
» di calcio . . . . . » »
» di stronzio . . . . . » »
» di magnesia . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» di metile . . . . . » »
» di etile . . . . . » »
Benzeugenile . . . . . » »
Cumoeugenile . . . . . » »
Toluileugenile . . . . . » »

Digitized by Google

Azione del protocloruro di fosforo sull'eugenolo . . . . . *pag.* 1058
Anidride eugenica . . . . . » »
Acido eugenilfosforico . . . . . » »
Eugetico acido (*chim. gen.*) — **Guareschi** . » »
Acido eugenossicarbonico . . . . . » »
Euglena sanguinea (*chim. gen.*) . . . . . » »
Euglena viridis (*chim. gen.*) . . . . . » 1059
Eulisina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eulite (*chim. gen.*) . . . . . » »
Dislite . . . . . » »
Eulitina (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . . » »
Eumanite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Euonimina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Euonimite od evonimite (*chim. gen.*) . . . . » »
Eunomite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 1060
Eupatoria (*farm.*) . . . . . » »
Eupatorio, eupatorina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eupione (*chim. gen.*) . . . . . » »
Eupircroite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » 1061
Eusinchite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Eutiocronico acido. V. vol. IV, pag. 300.
Euxantico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Derivazione del giallo indiano . . . . . » »
Acido euxantico . . . . . » »
Euxantati . . . . . » 1062
Euxantato di potassa . . . . . » »
» di ammoniaca . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di calce . . . . . » »
» di magnesia . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
» d'argento . . . . . » »
Acido bibromoeuxantico . . . . . » »
» bicloroeuxantico . . . . . » »
» nitroeuxantico . . . . . » 1063
Nitroeuxantato di potassa . . . . . » »
» d'ammoniaca . . . . . » »
Acido cocchinico o coccinonico . . . . » »
» emationico . . . . . » »
Emationati alcalini . . . . . » »
Emationato di piombo . . . . . » »
Euxantico acido nella fabbricazione dei colori e nella tintura (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Giallo di euxantina . . . . . » »
Euxantone (*chim. gen.*) . . . . . » 1064
Bromoeuxantone . . . . . » »
Acido porfirinico . . . . . » »
Porfirinati . . . . . » »
Porfirinato d'ammoniaca . . . . . » »
» di calcio, bario e piombo . . » »
» di rame . . . . . » »
» di argento . . . . . » »
Acido ossiporfirinico . . . . . *pag.* 1064
Composizione dell'euxantone . . . . . » 1065
Euxantonico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Euxenite (*chim. min.*) — **Bombicci** . . . . » »
Evansite (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Evaporazione (*chim. gen.*) . . . . . » »
Evaporazione per l'uso analitico . . . . » »
In qual modo si proceda a pesare i residui ottenuti dalla evaporazione . . . . . » 1070
Evaporazione per la semplice concentrazione e per la cristallizzazione . . . . . » 1071
Evaporazione (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Evaporazione spontanea all'aria libera . » 1072
Evaporazione col mezzo di una corrente d'aria sforzata . . . . . » 1073
Evaporazione in vasi aperti per l'azione diretta del fuoco. . . . . » »
Caldaia per l'evaporazione delle soluzioni saline . . . . . » 1074
Doppia caldaia per lo stesso oggetto . . » »
Caldaia per la concentrazione dell'acido solforico . . . . . » »
Evaporatore a camino per le soluzioni saline » 1075
» a fiamma lambente sul liquido » 1076
» a caldaia conica . . . . . » 1077
Evaporazione col mezzo del vapore . . » »
Evaporazione in caldaie di doppio fondo . » »
Bacini a serpentino per l'evaporazione . » »
Evaporatore a canne pertugiate . . . . » 1078
Evaporazione nel vuoto . . . . . » »
Evaporatore di Ure . . . . . » »
Bacino per evaporazione all'aria libera con caldaia interna . . . . . » 1080
Bagni di sostanze diverse per produrre temperature superiori a 100° . . . . . » »
Evaporatori-distillatori . . . . . » »
Evernia prunastri (*chim. gen.*) . . . . . » »
Evernico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Evernato di potassa . . . . . » 1081
» di barita . . . . . » »
Acido tetrabromoevernico . . . . . » »
Everniina (*chim. gen.*) . . . . . » »
Everninico acido od ac. evernesico (*chim. gen.*) » »
Everninato di barita . . . . . » »
Everninato di argento . . . . . » 1082
» di etile . . . . . » »
Evernitico acido (*chim. gen.*) . . . . . » »
Evernitato di potassa . . . . . » »
» di barita . . . . . » »
» di piombo . . . . . » »
Exantalose (*chim. min.*) — **Id.** . . . . . » »
Exitele. V. *Valentinite.*

264.039

Digitized by Google

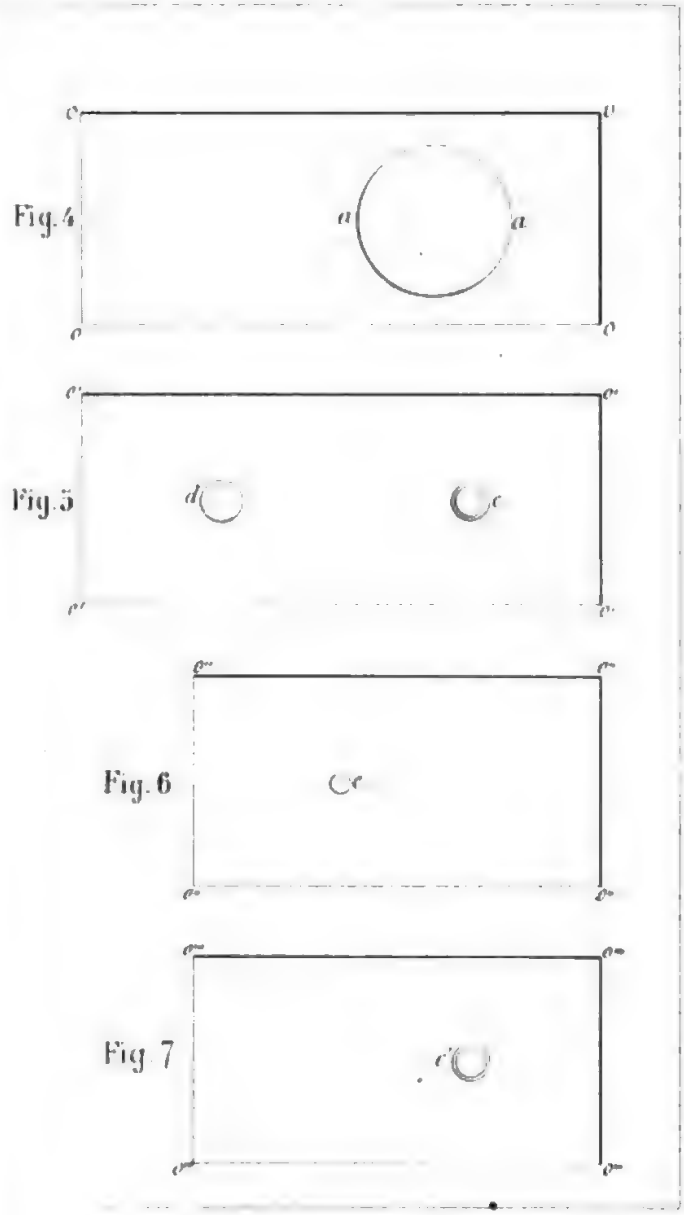
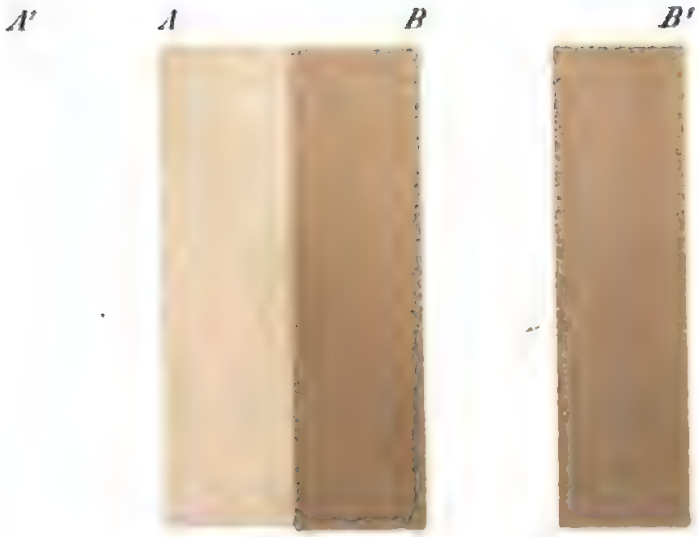


Fig. 4
a
a
Fig. 5
d
c
Fig. 6
e
Fig. 7
e'

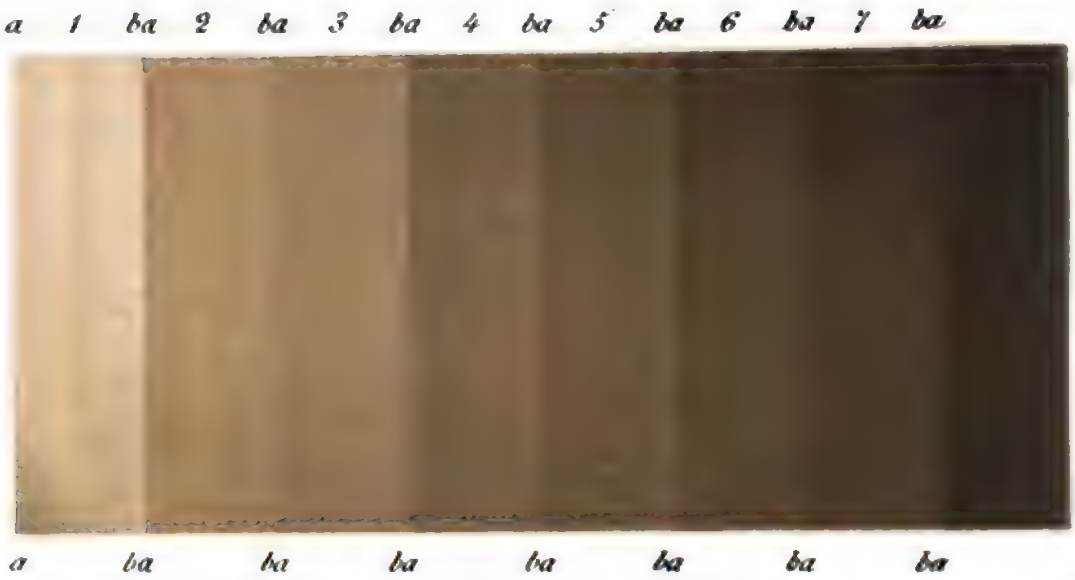
B'
ba
re

Azione del pr
nolo .
Anidride euge
Acido eugenil
Eugetico acido (*ch*
Acido eugenio
Euglena sanguine
Euglena viridis (*c*
Eulisina (*chim. g*
Eulite (*chim. gen*
Dislite . .
Eulitina (*chim. m*
Eumanite (*chim.*
Euonimina (*chim.*
Euonimito od ev
Euosmite (*chim.*
Eupatoria (*farm*
Eupatorio, eupa
Eupione (*chim.*
Eupireroite (*chi*
Eusinchite (*chi*
Eutiocronico ac
Euxantico acid
Derivazior
Acido eux
Euxantati
Euxantat
»
»
»
»
»
»
Acido l
» l
»
Nitroe
Acido
»
Emat
Ema
Euxantic
n
Gial
Euxanto
Bec
Aci
Po
Pc

AG 1872



A e A' sono di un bigio chiaro eguale



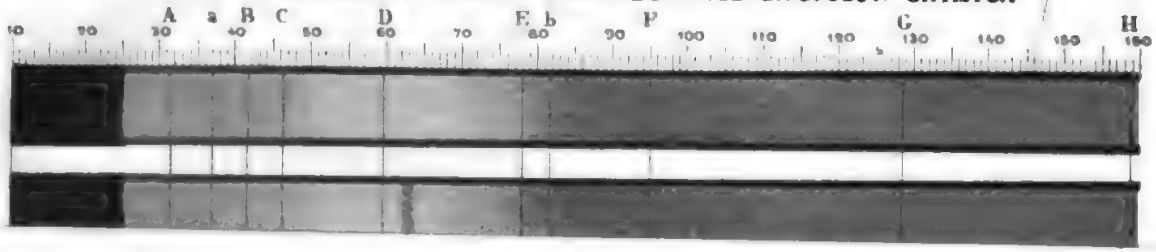
EFFETTI DI CONTRASTO DI TONO

il bigio e uniformemente distribuito sulle diverse zone

Digitized by Google

10 AGO 1972

TAVOLA ANNESSA AL VOL. V. PAG. 729 DELL'ENCICLOP. CHIMICA



by Google

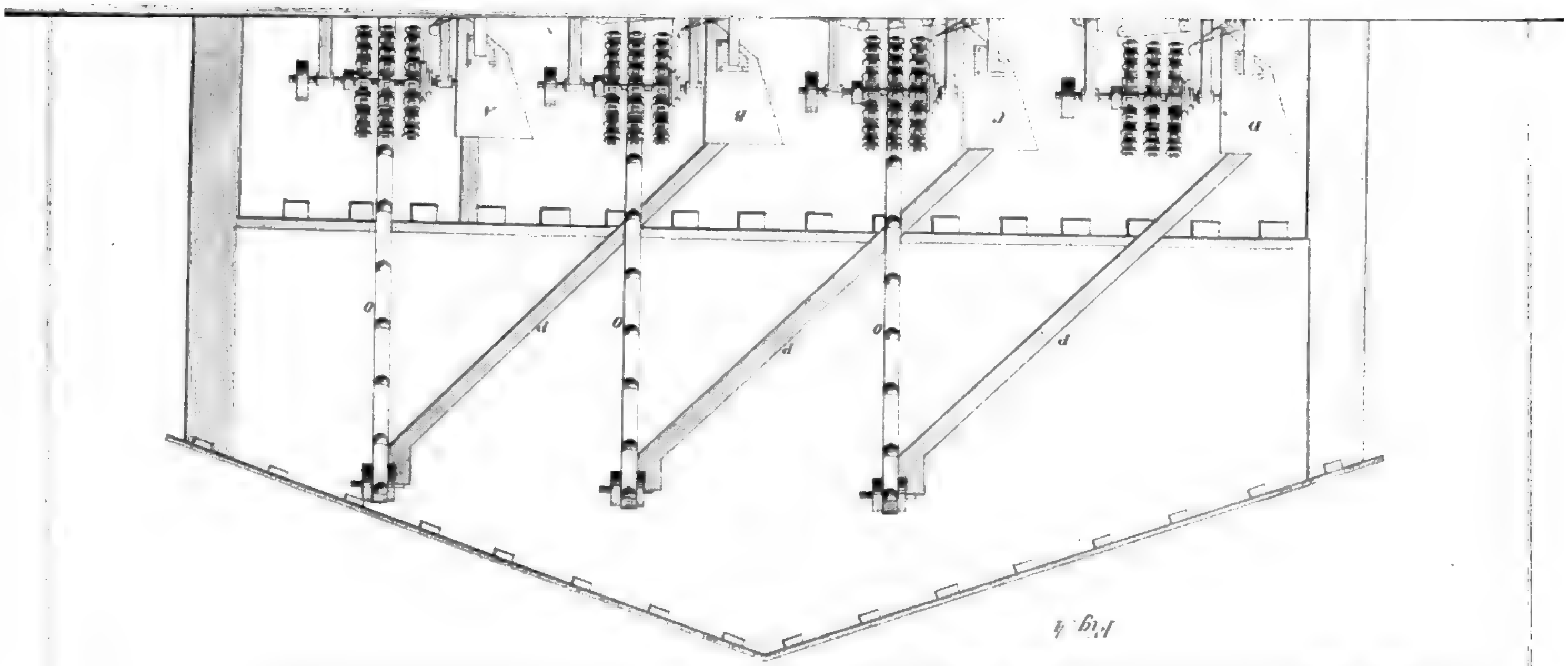


Fig. 4

40 ACO 4872

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

B.20.188
BNCF.

Digitized by Google

BIBLIOTECA NAZIONALE FIRENZE

Digitized by Google